

SÉRIE A, N° 1876

N° D'ORDRE :

2743

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES BÉNARD

Licencié ès Sciences Physiques, Ingénieur I. G. L.
Boursier de Recherches

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION DU PROTOXYDE DE
FER ET DE SES SOLUTIONS SOLIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Mai 1939** devant la Commission d'examen.

MM. P. PASCAL..... *Président.*

E. DARMOIS.....

G. CHAUDRON..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939

SÉRIE A, N° 1876

N° D'ORDRE :

2743

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES BÉNARD

Licencié ès Sciences Physiques, Ingénieur I. C. L.
Boursier de Recherches

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION DU PROTOXYDE DE
FER ET DE SES SOLUTIONS SOLIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Mai 1939** devant la Commission d'examen.

MM. P. PASCAL.....	<i>Président.</i>
E. DARMOIS.....	} <i>Examineurs</i>
G. CHAUDRON.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

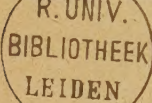
—
1939

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... G. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires.



H. LEBESGUE.	DANGEARD.	ABRAHAM.
Émile PICARD.	LESPIEAU.	Ch. FABRY.
Léon BRILLOUIN.	MARCHIS.	Léon BERTRAND.
GUILLET.	VESSIOT.	WINTREBERT.
PÉCHARD.	PORTIER.	DUBOSQ.
FREUNDLER.	MOLLIARD.	BOHN.
AUGER.	LAPIQUE.	RABAUD.
BLAISE.	G. BERTRAND.	

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	P. JOB.....	Chimie générale.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Charles PÉREZ....	T Zoologie.	PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.
M. GUICHARD.....	T Analyse et mesures chimiques.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	COMBES.....	T Physiologie végétale.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	PÉRES.....	Mécan. théor. des fluides.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	HACKSPILL.....	T Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY.	T Pétrographie.	LAUGIER.....	T Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	T Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
G. BRUHAT.....	T Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	T Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	LANQUINE.....	T Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
M. JAVILLIER.....	T Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY....	T Physiologie comparée.	MILLOT.....	Biologie animale (P.C.B.).
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....	Chimie organique.
Ch. JACOB.....	T Géologie.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
P. PASCAL.....	T Chimie générale.	CHATTON.....	T Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....	Chimie biologique.
E. ESCLANGON....	T Astronomie.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.	PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.).
		CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND.....	Mathématiques.
		G. CHAUDRON....	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MONSIEUR GEORGES CHAUDRON

Professeur à la Faculté des Sciences
Directeur de l'Institut de Chimie appliquée de Lille.

Respectueuse et profonde gratitude.

ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION DU PROTOXYDE DE FER ET DE SES SOLUTIONS SOLIDES

Par JACQUES BÉNARD

INTRODUCTION

Les réactions dans l'état solide, complètement négligées jusqu'à ces dernières années, en raison des difficultés expérimentales auxquelles se heurtait leur étude ont bénéficié des progrès récents réalisés dans le domaine de l'analyse des phases solides par les méthodes physiques : analyse thermomagnétique, diffraction des rayons X et des électrons. Les travaux qui leur sont actuellement consacrés ont déjà mis en évidence leur multiplicité et ont montré tout l'intérêt que pouvait présenter leur étude pour la connaissance du mécanisme des réactions chimiques.

On peut en effet se demander si, indépendamment des phénomènes de diffusion qui masquent le plus souvent leur évolution réelle, des réactions ne mettant en jeu que des solides sont justiciables des lois de la mécanique chimique basées sur la considération des systèmes homogènes. Les conditions d'interaction des molécules atomes ou ions dans un réseau cristallin ordonné sont influencées par un facteur structural, qui n'a aucun équivalent dans les liquides ou dans les gaz.

Nous avons pensé que ce problème devait être abordé par

l'examen des réactions en phase solide, ne faisant intervenir au premier membre qu'une seule espèce de molécules. C'est pourquoi nous avons entrepris, à l'origine de notre travail, l'étude de la décomposition du protoxyde de fer avec formation de fer et de magnétite; sa vitesse est suffisante pour que les mesures ne soient pas entravées par la lenteur des essais, et elle se prête particulièrement bien à une étude cinétique continue par voie magnétique.

Certains auteurs ayant émis des doutes concernant la structure et la composition de la phase habituellement considérée comme du protoxyde de fer, nous avons déterminé dans un travail préliminaire l'influence exercée sur la structure de cet oxyde par la présence de l'un ou l'autre de ses éléments constitutifs. Ce travail a pu être mené à bien grâce à une méthode d'analyse aux rayons X permettant la mesure des paramètres cristallins avec une très grande précision, par l'emploi simultané des grands angles de diffraction et d'une substance étalon.

L'étude de la réaction de décomposition de FeO a montré qu'elle pouvait être représentée par une loi du type classique dans un certain intervalle de température.

Afin de préciser l'influence exercée sur cette réaction par les facteurs liés à la structure, nous avons alors étudié les modifications qu'elle subit lorsqu'on remplace une partie des ions ferreux du protoxyde de fer par des ions métalliques bivalents de rayons voisins.

Nous avons montré enfin que la décomposition de ces solutions solides s'accompagne d'une réaction secondaire donnant naissance à des phases homogènes intermédiaires entre la magnétite et les ferrites métalliques. Leur oxydation conduit à la variété cubique du sesquioxyde de fer, rendue stable par la présence de l'élément étranger.

Ces derniers résultats, par leur généralisation, apportent une importante contribution à la connaissance du sesquioxyde cubique de fer et de la famille des spinelles.

Notre exposé est divisé comme suit :

CHAPITRE PREMIER. — *Mesure de précision des paramètres cristallins.*

CHAPITRE II. — *Structure cristalline et composition du protoxyde de fer.*

CHAPITRE III. — *Décomposition du protoxyde de fer.*

CHAPITRE IV. — *Stabilité des solutions solides du protoxyde de fer.*

CHAPITRE V. — *Etude des réactions de substitution dans la magnétite.*

Nous prions M. Georges Chaudron, Professeur à la Faculté des Sciences, Directeur de l'Institut de Chimie appliquée de Lille, de bien vouloir accepter l'expression de notre respectueuse et profonde reconnaissance, pour la direction qu'il a donnée à nos recherches et l'intérêt qu'il nous a toujours témoigné.

Nous tenons à exprimer à M. Albert Maige, Doyen de la Faculté des Sciences de Lille, notre gratitude pour la bienveillante attention qu'il n'a cessé de nous accorder pendant notre séjour dans cette Faculté.

Qu'il nous soit enfin permis de remercier nos camarades de laboratoire : Mlle Gallissot, M. Michel, Chef de Travaux à la Faculté des Sciences, MM. Moreau, Lacombe, Le Clerc et Faivre, à l'expérience desquels nous avons bien souvent fait appel au cours de cinq années d'amicale collaboration.

CHAPITRE PREMIER

MESURE DE PRÉCISION DES PARAMÈTRES CRISTALLINS

La décomposition du protoxyde de fer et de ses solutions solides donne naissance à des phases nombreuses et complexes dont nous avons entrepris l'étude par des méthodes d'analyse magnétique, thermique et cristalline.

Nous ne rappellerons pas les principes de l'analyse thermomagnétique et thermique différentielle, dont la description a été faite dans des publications antérieures (1). Nous nous bornerons à décrire la mesure des paramètres cristallins par une méthode différentielle de haute précision, que nous avons été conduit à mettre au point, dans l'impossibilité où nous nous trouvions de résoudre le problème du protoxyde de fer par les procédés classiques d'analyse aux rayons X.

1° PRINCIPE ET TECHNIQUE OPÉRATOIRE

La mesure des paramètres des poudres cristallines par la méthode d'analyse de Debye-Scherrer peut se faire avec une précision très variable, suivant les conditions dans lesquelles elle est pratiquée ; l'amélioration de cette précision a fait l'objet de différents travaux presque uniquement consacrés aux phases métalliques (2 à 5).

Si l'on opère avec des chambres de diffraction circulaires de diamètre $\frac{180}{\pi}$ mm., l'erreur relative est rarement inférieure à $\frac{1}{800}$. La connaissance d'une distance de l'ordre de

4,28 Å (arête du cube élémentaire dans le réseau de FeO) est entachée dans ces conditions d'une incertitude de $\pm 0,005$ Å. Pour réduire cette incertitude nous nous sommes basé sur les considérations suivantes :

a) La sensibilité est d'autant plus grande que l'on s'adresse à des raies correspondant à de plus grands angles de réflexion, comme le montre la différentiation de la formule de Bragg

$$n\lambda = 2a \cdot \sin \theta$$

$$d\theta = \operatorname{tg} \theta \cdot \frac{da}{a}$$

a représente la distance réticulaire, λ la longueur d'onde du rayonnement, θ l'angle de diffraction et n l'ordre de réflexion.

b) La fidélité ne peut être assurée qu'en superposant à chaque diagramme le spectre d'une substance étalon possédant une raie très voisine de la raie sur laquelle on se propose d'effectuer les mesures. Les corrections dues à la contraction de la gélatine, à la connaissance imparfaite des dimensions de la chambre et à l'absorption, sont sensiblement les mêmes pour ces deux raies et s'éliminent lorsqu'on fait le rapport des distances caractéristiques.

c) Pour conserver les avantages ainsi obtenus, il est nécessaire de substituer à la mesure directe des distances sur les diagrammes, la mesure des enregistrements microphotométriques agrandis.

Nous avons fait construire (1), pour obtenir des clichés répondant à ces conditions, un banc d'examen dans lequel la pellicule est placée entre la préparation et la source de rayonnement; une ouverture pratiquée en son centre laisse passer le faisceau incident. Pour faire un diagramme on prépare un mélange de la poudre à analyser et de la substance étalon, en proportion telle que les deux raies de comparaison présentent sensiblement les mêmes intensités;

(1) Compagnie Générale de Radiologie, constructeur.

cette proportion est déterminée dans un essai préalable. Le mélange est aggloméré sur un fin bâtonnet de verre non absorbant, au moyen d'une graisse amorphe et l'ensemble est centré sur l'axe du limiteur en s'aidant de la lunette à réticule croisé ; si le centrage est correct, la rotation à laquelle on soumet la préparation pendant la pose ne provoque aucun élargissement des cercles de diffraction.

Le cliché relatif à une poudre bien cristallisée, montre au minimum quatre cercles concentriques, correspondant à la réflexion des deux composantes du rayonnement K, sur les plans des deux substances (fig. 1).

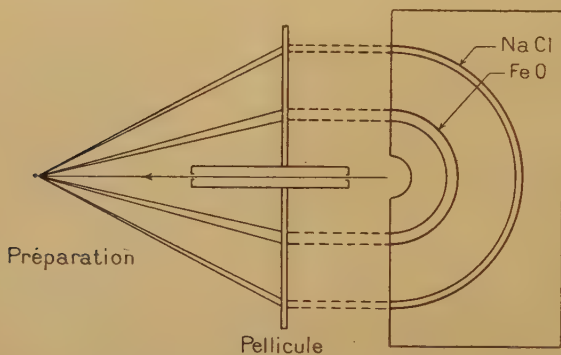


Fig. 1. — Schéma d'un diagramme en retour avec étalon.

La valeur du rapport des diamètres de deux cercles homologues est déterminée sur un enregistrement microphotométrique agrandissant le cliché dans le rapport 4 ou 7. De cette valeur, on déduit par un calcul trigonométrique la distance réticulaire de l'échantillon, en fonction de celle de l'étalon, indépendamment des conditions géométriques de la prise du cliché. Si l'on recherche simplement des valeurs relatives, on se borne à comparer les valeurs de ce rapport pour les différents diagrammes.

2° PRÉCISION ATTEINTE DANS LA MESURE
DU PARAMÈTRE DE FeO

Nous avons déterminé expérimentalement la constance des mesures sur une série de quatre diagrammes relatifs à un même échantillon de protoxyde de fer, en préparant chaque fois un nouveau bâtonnet.

Dia- gramme	Rayon FeO (331) $K\alpha_1$	Rayon NaCl (440) $K\alpha_1$	Rapport des rayons	Distance paramé- trique	Arête du Cube élémen- taire
1	185,5 mm.	253,5 mm.	0,7320	0,98236 Å	4,2820 Å
2	185	252,2	0,7335	0,98243	4,2823
3	185,5	253,75	0,7310	0,98233	4,2819
4	183.7	251,6	0,7300	0,98229	4,2817

Ces chiffres sont obtenus à la température de 20° en adoptant les constantes suivantes :

Arête du cube élémentaire de NaCl (6)

$$a = 5,6264 \text{ Å}$$

Longueur d'onde de la raie $K\alpha_1$ du fer (7)

$$\lambda = 1,93239 \text{ Å}$$

L'écart maximum, observé entre les valeurs extrêmes, est de 0,0006 Å de sorte que l'incertitude avec laquelle on détermine pratiquement l'arête du cube élémentaire est de $\pm 0,0003 \text{ Å}$. L'erreur relative correspondante est légèrement inférieure au dix-millième.

Nous avons d'autre part, cherché à préciser l'importance des différents facteurs responsables de cette incertitude.

La variation de longueur des supports : papier d'enregistrement microphotométrique et pellicule, suivant les conditions de développement et de conservation, n'intervient pas, car elle modifie dans les mêmes proportions le diamètre des

deux cercles comparés. Seule une déformation dissymétrique pourrait affecter la valeur du rapport de ces diamètres, mais des essais nous ont montré qu'une telle déformation n'est pas à craindre lorsqu'on travaille à une distance suffisante du bord des surfaces utilisées.

La méconnaissance des conditions géométriques précises de la prise du cliché et de son enregistrement microphotométrique ultérieur, est sans influence lorsque les deux raies sont voisines ; les perturbations par absorption, d'ailleurs faibles pour ces grands angles de diffraction, sont également réduites au minimum par la juxtaposition de l'étalon.



Fig. 2. — Enregistrement microphotométrique d'un diagramme en retour avec étalon.

La seule cause d'erreur appréciable, résulte de l'incertitude dans la détermination du maximum d'opacité sur la courbe microphotométrique. Cette détermination est d'autant plus précise que les raies sont plus étroites, aussi avons nous adopté les conditions opératoires susceptibles de nous assurer le maximum de finesse compatible avec la commodité des essais : limiteur de 4/10 mm. et préparation du même diamètre.

Lorsqu'on obtient, avec le protoxyde de fer, une courbe d'enregistrement microphotométrique à maxima très aigus et à doublets $\alpha_1\alpha_2$ nettement séparés (fig. 2), la mesure du

diamètre de chacun des cercles de diffraction peut se faire avec un écart maximum de 0,25 mm. En admettant que l'on dépouille un cliché en réalisant dans chacune des mesures l'écart maximum et de sens opposé, le calcul montre que le rapport des diamètres est affecté sur deux unités de la troisième décimale. La variation correspondante sur l'arête du cube élémentaire est de $0,0004 \text{ \AA}$, soit une incertitude de $\pm 0,0002 \text{ \AA}$.

Nous avons montré que cette régularité était sensiblement réalisée dans les déterminations successives du paramètre du protoxyde de fer bien cristallisé.

Des résultats analogues ont été obtenus à l'aide du même dispositif dans des études récentes sur l'oxyde de cadmium (8) et sur la solution solide aluminium-magnésium (9).

3° PRÉCISION ATTEINTE AVEC LES RÉSEAUX IMPARFAITS

Nous avons supposé, dans la discussion précédente, que les substances examinées possédaient un réseau suffisamment régulier pour résoudre le doublet $\alpha_1\alpha_2$ du rayonnement K. Mais dans certains cas les conditions ne sont pas aussi favorables et l'on se trouve parfois astreint à faire des mesures sur des substances qui n'ont pas dépassé le stade de cristallisation confuse.

Ce problème se pose avec certains oxydes dont la cristallisation est difficile, même aux températures élevées (ferrites); il se pose également avec les métaux déposés électrolytiquement (10) et avec la plupart des solutions solides d'insertion dont les plans sont déformés par l'introduction d'atomes étrangers dans les intervalles du réseau (11, 12). Les doublets sont alors remplacés par une raie unique, peu contrastée, et la courbe microphotométrique accuse un maximum arrondi, dont le pointé est très aléatoire.

Lorsqu'on se trouve dans ces conditions, il faut tracer les tangentes au point d'inflexion de part et d'autre du maximum

de chaque raie ; leur intersection définit la position d'un maximum fictif correspondant sensiblement au sommet de la composante $K\alpha_1$, que l'on devrait observer si la substance était bien cristallisée.

La distance ainsi mesurée ne correspond d'ailleurs à aucune réalité physique sinon à une moyenne, car l'élargissement de la raie ne fait que traduire l'irrégularité du

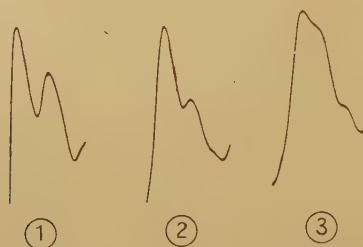


Fig. 3. — Evolution de la raie (331) au cours de la décomposition de FeO .

réseau, dont les paramètres subissent des fluctuations de part et d'autre de cette valeur. L'incertitude qui en résulte, sur la détermination des distances interplanaires, ne peut être imputée dans ce cas, à la méthode de mesure.

L'étude microphotométrique de la distribution des intensités au voisinage des raies, nous a permis dans certains cas de caractériser le trouble du réseau. La figure 3 qui résume l'évolution de la raie (331) du protoxyde de fer, au cours de sa décomposition à basse température, met en évidence la désorganisation de l'édifice cristallin de l'oxyde soumis à cette transformation, par la disparition progressive du doublet initial.

CHAPITRE II

STRUCTURE CRISTALLINE ET COMPOSITION DU PROTOXYDE DE FER

Nous étant proposé d'étudier la décomposition du protoxyde de fer, en tant que réaction dans l'état solide, notre premier travail a consisté à déterminer les conditions les plus favorables pour obtenir cet oxyde à un très haut degré de pureté et par suite à définir les propriétés caractéristiques de la phase FeO.

Le diagramme fer-oxygène dans cette région a fait l'objet de nombreux travaux qui ont permis de déterminer la structure de FeO et ses propriétés essentielles, parmi lesquelles figure au premier plan son instabilité aux basses températures. Chaudron (13) a montré en effet qu'il se décomposait suivant l'équation :



La réaction devient réversible à 570° et évolue en sens inverse aux températures supérieures.

Ce caractère d'instabilité de FeO, qui oblige à faire suivre toutes ses préparations d'une trempe énergique pour l'amener à la température ambiante, rend compte des difficultés auxquelles on se heurte pour l'obtenir à l'état pur, et explique l'incertitude qui pèse encore sur un grand nombre de ses constantes physiques et chimiques : paramètre cristallin, susceptibilité magnétique, chaleur de formation, etc...

La structure cristalline est déterminée en 1925 par Wyckoff et Crittenden (14) qui soumettent à l'analyse aux

rayons X un certain nombre d'échantillons d'oxydes présentant des compositions voisines de FeO et préparés par fusion d'un mélange de fer et de magnétite. Ces auteurs attribuent à FeO la structure cubique simple du chlorure de sodium avec une valeur $a = 4,31 \text{ \AA}$ pour l'arête du cube élémentaire.

A la suite des travaux de Græbler et Oberhöffer (15) d'une part, de Schenck et de ses collaborateurs (16) d'autre part, des doutes s'élèvent au sujet de la composition de la phase considérée jusqu'alors comme du protoxyde de fer.

Les premiers constatent par l'analyse chimique la présence d'un excès d'oxygène dans la plupart de leurs préparations ; toutefois l'examen aux rayons X ne leur révèle aucune modification du réseau cristallin même en présence d'excès considérable de Fe^3O^4 .

Schenck se base sur l'étude des équilibres de réduction des oxydes pour affirmer l'existence d'une solution solide d'oxygène dans FeO qu'il désigne par le terme « wüstite ». Il constate qu'au cours de la réduction de la magnétite par un mélange d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique à température constante, le rapport $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ se stabilise sur un palier avant que la phase solide en équilibre ne corresponde à la composition FeO . Le domaine de cette solution solide extrêmement réduit à 1500° ($\text{Ox } 0/0 = 0,2$) s'accroîtrait lorsque la température diminue ; il atteindrait un maximum de $2 \text{ } 0/0$ vers 600° . Cette phase serait douée d'une stabilité plus grande que FeO pur et c'est à elle que conduiraient toutes les méthodes de préparation.

De nombreux auteurs (17) ont adopté cette manière de voir, et certains ont cru y trouver une confirmation de leurs observations personnelles. Parmi ceux-ci Jette et Foote ont repris l'étude de Wyckoff avec des moyens d'investigation beaucoup plus puissants.

Ils constatent une variation du paramètre cristallin de FeO en fonction de la teneur en oxygène, cette teneur étant tou-

jours supérieure à la formule FeO ; la relation linéaire qui semble confirmer l'existence d'une solution solide leur permet d'extrapoler la courbe des paramètres jusqu'à la composition correspondant à FeO pur et les conduit à attribuer au paramètre de cet oxyde la valeur $4,33 \text{ \AA}$ supérieure de $0,04 \text{ \AA}$ à celle que l'on observe habituellement. Une discussion appuyée sur la mesure de la densité de ces oxydes semble montrer que l'enrichissement en oxygène résulte, non de l'introduction d'atomes d'oxygène supplémentaires dans le réseau de FeO , mais de la soustraction d'un certain nombre d'atomes de fer, les places correspondantes du réseau restant vacantes (18).

Les résultats rassemblés dans ce chapitre ont été pour la plupart obtenus par la méthode d'analyse cristalline de haute précision. Ils montrent que, si le paramètre du protoxyde de fer présente effectivement des variations suivant les conditions de préparation, ces variations doivent être attribuées à la formation d'une solution solide avec le fer. L'existence de cette solution solide, dont l'étendue croît avec la température, rend compte de la plupart des propriétés du protoxyde de fer aux températures élevées et permet de déterminer son véritable paramètre cristallin.

I. — Préparation et étude magnétique.

1° PRÉPARATION DU PROTOXYDE DE FER

Parmi les méthodes de préparation qui ont été préconisées, nous avons choisi celles dans lesquelles on obtient le protoxyde de fer en réduisant le sesquioxyde par des atmosphères gazeuses de composition convenable (19).

Deux sortes de mélanges gazeux ont été utilisées : $(\text{CO} + \text{CO}_2)$ et $(\text{H}^2 + \text{H}_2\text{O})$ en proportions équimoléculaires.

Ces deux méthodes conduisent à des produits identiques,

mais nous avons le plus souvent utilisé la première en raison de sa plus grande commodité.

Nous nous sommes attaché à réaliser dans les dispositifs prévus deux conditions que nous jugions essentielles pour obtenir un oxyde extrêmement pur.

1° Contact intime et prolongé entre la phase gazeuse et la

phase solide par la mise en œuvre de faibles quantités de produit sous un état très divisé.

2° Refroidissement brutal de la phase solide, sans que celle-ci soit mise en contact avec l'atmosphère extérieure.

Le premier appareil que nous avons utilisé comporte un tube de silice horizontal dont une moitié est introduite dans un four électrique réglé à 900° ; le mélange gazeux circule sous un débit de 5 litres à l'heure pendant 12 heures environ. La réaction terminée, la nacelle contenant FeO est

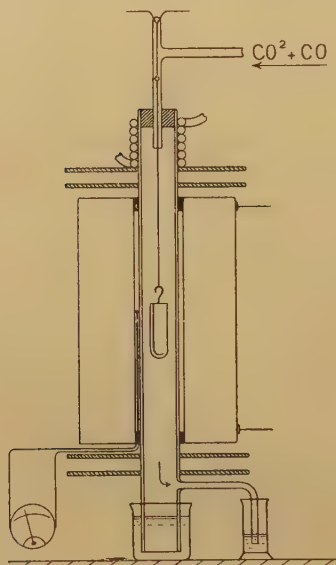


Fig. 4. — Appareil de préparation de FeO avec dispositif de trempe instantanée.

amenée dans la partie du tube exposée à l'air libre et refroidie extérieurement par un courant d'eau. L'oxyde est porté en moins d'une minute à la température ordinaire tout en restant maintenu sous une atmosphère réductrice.

Persuadé que, de la vitesse de trempe, dépendait pour une grande part la pureté de FeO, nous avons cherché à l'accroître par un dispositif à tube laboratoire vertical (fig. 4). L'oxyde est placé dans une nacelle suspendue à une tige de silice ; la fusion d'un fil de cuivre fin provoque la

chute de la nacelle dans le réservoir d'eau formant joint à la partie inférieure du tube.

Cette méthode qui fournit un refroidissement presque instantané (hypertrempe), ne permet de préparer que de très faibles quantités d'oxyde et n'a pu être utilisée pour l'élaboration de tous nos produits.

2° VARIATION DU COEFFICIENT D'AIMANTATION

Le protoxyde de fer, paramagnétique, donne naissance lorsqu'il se décompose au-dessous de 570° à deux substances ferromagnétiques : fer et magnétite. Il en résulte qu'une décomposition même très faible entraîne un accroissement considérable de son aimantation. Nous nous sommes basé sur cette propriété pour contrôler l'efficacité de la trempe au moyen de la balance magnétique Curie-Chéneveau.

L'appareil a été étalonné avec du sesquioxyde de chrome calciné à haute température, pour lequel nous avons adopté la valeur $\chi = 24.10^{-6}$ C. G. S. Les coefficients d'aimantation ⁽¹⁾ des 9 oxydes examinés varient de (voir tableau page 17).

$$\chi = 109.10^{-6} \text{ C. G. S. à } \chi = 291.10^{-6} \text{ C. G. S.}$$

La plupart d'entre eux, parmi lesquels se trouvent tous les produits préparés par « hypertrempe » ont un coefficient d'aimantation inférieur à 130.10^{-6} . Ces chiffres sont évidemment supérieurs à la valeur réelle du coefficient d'aimantation de FeO pur, puisque une partie de l'aimantation mesurée est due à des impuretés ferromagnétiques.

On peut considérer que la valeur minimum obtenue ($\chi = 109.10^{-6}$ C. G. S.) est la valeur la plus proche du coefficient d'aimantation vrai du protoxyde de fer à l'état de pureté. C'est de beaucoup, à notre connaissance, la valeur la

⁽¹⁾ Nous devons ces mesures à l'obligeance de Mlle M. Gallissot, préparatrice à la Faculté des Sciences.

plus faible que l'on ait jamais constatée sur cet oxyde ($\chi = 520.10^{-6}$ C. G. S. d'après Wyckoff et Crittenden).

D'après ces chiffres on peut se faire une idée du pourcentage de magnétite libre qui se trouve dans ces échantillons. En admettant, en effet, que toute l'aimantation soit attribuable à l'impureté ferromagnétique, et que cette impureté soit uniquement constituée par de la magnétite (nous montrerons plus loin l'exactitude de cette supposition), sa teneur serait inférieure à 1/1.000. Cette évaluation est faite par excès puisque nous avons négligé la susceptibilité propre du protoxyde de fer, probablement de l'ordre de 50.10^{-6} . Dans ces conditions, la teneur en magnétite des échantillons les plus purs serait de l'ordre de 0,05 o/o.

Il faut remarquer que l'on apprécie ainsi la présence des seules impuretés ferromagnétiques libres. Le fer et la magnétite peuvent passer inaperçus s'ils se trouvent à l'état de solution solide dans le protoxyde de fer, car ils perdent leur caractère ferromagnétique au cours de la dissolution. Seule l'analyse aux rayons X permet d'affirmer l'existence de telles solutions solides.

II. — Etude du paramètre cristallin.

1° VARIATION DU PARAMÈTRE DE FeO DANS LES DIFFÉRENTES PRÉPARATIONS

Tous les oxydes préparés ont été examinés aux rayons X par la méthode des diagrammes en retour avec étalon, décrite au Chapitre premier. Cette étude a été faite avec le rayonnement $K\alpha$ du fer, en utilisant comme étalon de comparaison la raie (440) du chlorure de sodium. Nous avons vu que dans ces conditions l'arête du cube élémentaire, voisine de $4,30 \text{ \AA}$, est connue avec une approximation de $\pm 0,0003 \text{ \AA}$.

Le tableau suivant montre qu'il existe entre les divers

échantillons des différences atteignant 0,016 Å. Ces variations, malgré leur ordre de grandeur relativement faible, sont de beaucoup supérieures à l'approximation des mesures.

N°	Produit		Paramètre a en Angströms	Coefficient d'aimantation χ 10 ⁶ C. G. S.
	Trempe	T°		
1	Hyp.	900°	4,2850	118
2	Hyp.	900°	4,2872	109
3	Hyp.	900°	4,2853	115
4	Hyp.	900°	4,2820	128
5	Normale	900°	4,2848	200
6	Normale	900°	4,2955	178
7	Normale	800°	4,2880	161
8	Normale	900°	4,2955	291
9	Normale	800°	4,2942	170
10	Normale	900°	4,2980	non mesurable

Dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placé, trois facteurs peuvent agir sur le paramètre du protoxyde de fer trempé :

- 1° la température de préparation ;
- 2° la composition du mélange gazeux en équilibre avec la phase solide au moment de la trempe ;
- 3° les conditions de l'opération de trempe.

L'examen du tableau montre d'une façon très nette une diminution du paramètre cristallin lorsqu'on accroît la vitesse de trempe : ce sont les quatre échantillons « hyper-trempés » qui possèdent les paramètres cristallins les plus faibles de la série ; nous avons vu qu'ils possédaient également les coefficients d'aimantation minima. Par contre il est difficile d'établir une corrélation avec la température de préparation et la composition du mélange gazeux en équilibre. Ces deux facteurs ne semblent avoir qu'une influence limitée pourvu que les valeurs choisies ne conduisent pas à opérer la réduction aux confins de la zone de stabilité de FeO.

Tout au plus peut-on présumer d'un accroissement du paramètre cristallin avec la température.

Tous ces facteurs, concourant à agir dans des sens différents sur la composition de la phase FeO finale, c'est la relation entre paramètre cristallin et composition que nous avons cherché à établir en premier lieu.

Afin d'établir une telle relation deux voies s'offraient à nous : ou bien déterminer par l'analyse chimique la composition des oxydes, ou bien étudier systématiquement l'influence d'addition de fer et de magnétite sur leur paramètre cristallin. La première méthode nécessitait la mise en œuvre d'assez grandes quantités de protoxyde de fer pour être précise ; une telle servitude était incompatible avec les conditions délicates de la préparation et en particulier avec les opérations de trempe. Nous avons reconnu en effet que la trempe n'était réellement efficace que lorsque la quantité de protoxyde préparée n'excédait pas 1 ou 2 g.

Il nous a paru préférable de nous adresser à la seconde méthode qui permet de suivre de façon continue les transformations du réseau cristallin sous l'influence d'un excès de l'un ou l'autre des éléments constitutifs (20).

2° INFLUENCE DU FER SUR LE PARAMÈTRE DE FeO

Nous avons examiné, en premier lieu, l'influence d'un excès de fer à une température donnée sur le paramètre cristallin des différents produits que nous avons préparés.

Nos essais ont été conduits de la façon suivante : l'oxyde (échantillon n° 4) était additionné de 15 o/o de fer pulvérulent obtenu par réduction du sesquioxyde par l'hydrogène et scellé dans une ampoule de silice dans laquelle régnait, après dégazage à 100°, un vide de l'ordre de 10^{-3} mm. de mercure. L'ampoule était portée à 850° pendant 24 heures puis amenée à la température ordinaire par une trempe énergique dans l'eau. Des essais de plus longue durée (48 heures)

nous ont montré que ce recuit était largement suffisant pour assurer l'homogénéisation, même au-dessous de 800°, pourvu que le mélange initial soit suffisamment intime.

L'examen aux rayons X a montré que ce traitement provoquait un accroissement paramétrique, jusqu'à une valeur indépendante de la valeur initiale et identique pour tous les échantillons. Lorsqu'on fait agir le fer à 850°, l'arête du cube élémentaire atteint invariablement la valeur limite $a = 4,3002 \text{ \AA}$. Ce premier résultat donne la raison pour laquelle l'échantillon n° 10, reconnu comme renfermant un excès de fer, possède un paramètre nettement supérieur à tous les autres ($a = 4,2980 \text{ \AA}$).

Nous avons alors cherché à déterminer l'influence de la température sur la valeur de ce paramètre limite en présence de fer. Il est entendu que ce fer ne provient pas d'une décomposition partielle de FeO, résultant d'une trempe insuffisante, mais se trouvait en équilibre avec l'oxyde et le mélange gazeux à la température de préparation.

La même opération a été répétée à différentes températures comprises entre 580° et 980°; les résultats obtenus sont portés dans le tableau suivant.

Température de formation de la solution solide	Paramètre a en Angströms
Produit initial.	4,2820
saturé à 580°	4,2894
saturé à 660°	4,2934
saturé à 800°	4,2990
saturé à 850°	4,3002
saturé à 980°	4,3014

La courbe (fig. 5) montre que le paramètre limite en présence d'un excès de fer croît avec la température. Cet accroissement assez rapide entre 600° et 800°, devient de plus en

plus faible au delà de 800° ; en aucun cas nous n'avons pu observer des paramètres supérieurs à $4,3014 \text{ \AA}$. Il est d'autre part réversible, et on peut provoquer la décroissance du paramètre d'un oxyde en le recuisant à une température inférieure à celle à laquelle il a été saturé comme le montre le

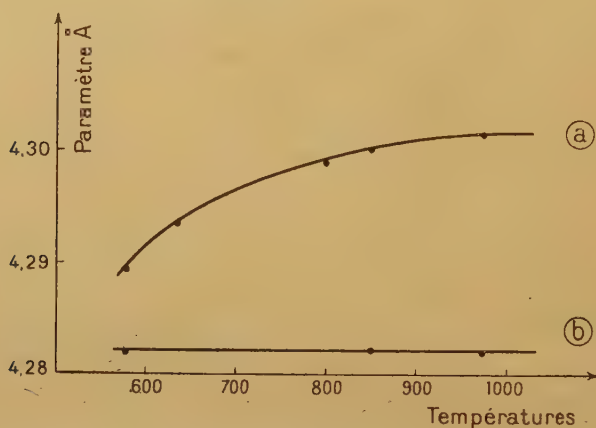


Fig. 5. — Paramètre limite de FeO en présence de fer (a) et de magnétite (b).

tableau suivant; cette décroissance a lieu quelle que soit la quantité de fer libre en présence.

Echantillon	Traitement	Paramètre a en Angströms
N° 4		4,2820
»	saturé à 850°	4,3002
»	ramené à 750°	4,2970
»	ramené à 660°	4,2932

Tous ces caractères permettent d'affirmer que les oxydes à paramètres élevés sont des solutions solides de fer dans FeO. La solubilité s'accroît avec la température et

le paramètre de la solution solide limite passe de 4,2894 à 4,3014 lorsque la température passe de 580° à 980°.

La réversibilité des variations paramétriques s'explique par la diminution de la solubilité du fer qui provoque, lorsque la température décroît, l'apparition d'une certaine quantité de fer. Lorsque l'oxyde a été saturé à 850°, l'apparition du fer après recuit et trempe à 650° est mise en évidence par le réactif au sulfate de cuivre et par les mesures du coefficient d'aimantation.

La valeur réelle du paramètre du protoxyde de fer devait donc être recherchée parmi les valeurs les plus faibles observées. Restait à savoir si ces valeurs constituaient réellement des valeurs minima ou si elles ne correspondaient pas déjà à une teneur en fer appréciable. La solution de ce problème devait être obtenue en étudiant l'influence de la magnétite sur le réseau du protoxyde de fer.

3° INFLUENCE DE LA MAGNÉTITE SUR LE PARAMÈTRE DE FeO

Par recuit d'un oxyde à paramètre élevé en présence de magnétite, on provoque une décroissance du paramètre jusqu'à la valeur limite $a = 4,2820 \text{ \AA}$. Tandis qu'en présence de fer la valeur du paramètre limite était fonction de la température, elle en est ici indépendante. Quelle que soit la température, le protoxyde de fer recuit en présence de Fe_3O_4 et amené par une trempe efficace à la température ordinaire accuse un paramètre égal à $4,2820 \text{ \AA}$. L'efficacité de la trempe est une condition impérative, car le moindre ralentissement de la vitesse de refroidissement provoque des variations importantes de structure dans la traversée de la zone métastable sans que ces variations soient, comme nous le montrerons plus loin, en relation quelconque avec l'état de la phase à haute température.

L'invariabilité de la limite inférieure du paramètre de FeO ,

$a = 4,2820 \text{ \AA}$, en fonction de la température, nous interdit de la considérer comme due à la formation d'une solution solide de Fe^3O_4 . *Par contre, le fait que les oxydes à faible coefficient d'aimantation obtenus à la suite d'une trempe extrêmement rapide tendent à se rapprocher de cette valeur démontre qu'elle est bien caractéristique du protoxyde de fer pur.* Les valeurs supérieures ($4,2820 < a < 4,3014$) correspondent aux solutions solides de fer dans cet oxyde.

L'hypothèse de Jette et Foote (17) suivant laquelle les protoxydes à paramètres inférieurs posséderaient un réseau de fer lacunaire, en s'écartant par conséquent de la formule théorique, ne peut être retenue car :

1° Elle ne permet pas de rendre compte de la décroissance spontanée du paramètre, par recuit vers 600° en présence de fer libre, alors que ce fait trouve une explication immédiate par une diminution de la solubilité du fer dans FeO avec la température.

2° On doit admettre avec Schenck lui-même que ces phases sont instables en présence de fer et ont tendance à donner FeO pur. Le paramètre de l'oxyde devrait donc tendre, en présence de fer, vers la valeur que Jette et Foote ont attribuée par extrapolation à FeO pur soit $a = 4,33 \text{ \AA}$. Or nous avons vu qu'en aucun cas on ne pouvait dépasser la valeur $4,3014 \text{ \AA}$.

4° VALEUR ABSOLUE DE LA SOLUBILITÉ DU FER DANS FeO

Connaissant la valeur du paramètre de FeO pur il devenait possible de tracer la courbe de solubilité du fer dans FeO aux différentes températures.

Dans ce but nous avons ajouté à un oxyde des quantités connues de fer de réduction, en proportions croissantes. Le mélange est porté pendant 24 heures à la température de 850° , dans une ampoule de silice scellée vide d'air, et refroidi brus-

quement en précipitant l'ampoule dans l'eau froide. L'examen de cette phase par les rayons X donne les résultats suivants :

Teneur o/o en fer d'addition	Paramètre a en Angströms
0	4,2844
2	4,2928
4	4,3002
8	4,3005
25	4,3002

La courbe de variation du paramètre en fonction de la teneur en fer, extrêmement régulière, est linéaire pour les faibles teneurs en fer (fig. 6) ; elle présente une brusque cassure lorsque la concentration atteint 4 o/o et devient horizontale pour les teneurs supérieures ; cette cassure correspond à la saturation de l'oxyde à la température du recuit, et l'examen magnétique montre, qu'au delà de cette teneur, on voit apparaître du fer libre, quelle que soit la durée du chauffage et l'efficacité de la trempe.

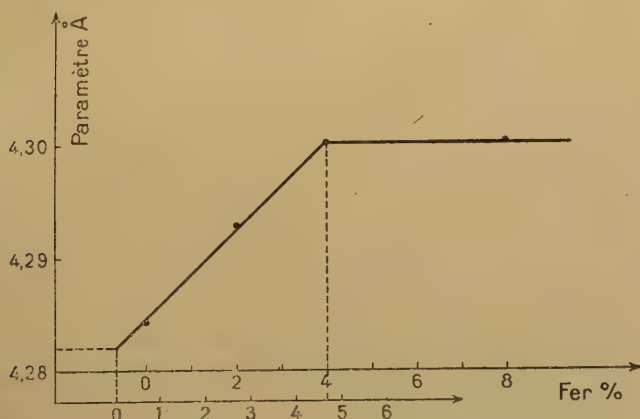


Fig. 6. — Variation du paramètre de FeO en fonction de la teneur en fer.

Pour obtenir la solubilité réelle en valeur absolue, il faut tenir compte du fait que cet oxyde contient initialement en dissolution une certaine quantité de fer, puisque son paramètre est légèrement supérieur à celui que nous attribuons à FeO pur ($4,2820 \text{ \AA}$). L'extrapolation de la droite obtenue, jusqu'à la valeur $4,2820 \text{ \AA}$, introduit une correction de l'ordre de 0,5 o/o, et montre qu'à la température des essais (850°) la solubilité du fer dans FeO est de 4,7 o/o.

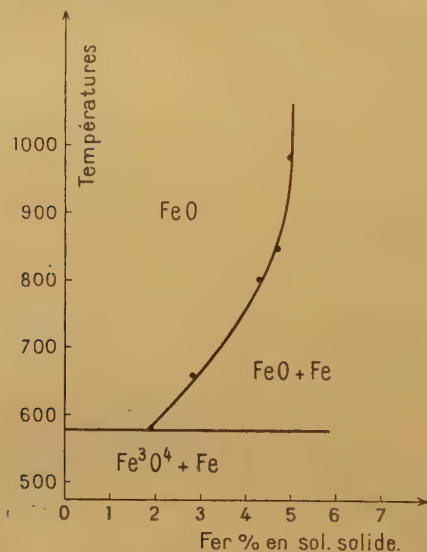


Fig. 7. — Domaine de la solution solide FeO-Fe.

Ces résultats permettent de tracer la courbe représentant les variations de la teneur en fer de la solution solide limite en fonction de la température (fig. 7). Elle montre que la solubilité du fer dans FeO passe de 2 o/o à 5 o/o lorsque la température passe de 580° à 1000° . A partir de 900° la solubilité varie peu et il semble que l'on atteigne vers 1000° la capacité de dissolution maximum de FeO pour le fer dans les états stables. Nous verrons que la solubilité du fer est très différente dans les états instables, c'est-à-dire aux températures inférieures à 570° .

CHAPITRE III

DÉCOMPOSITION DU PROTOXYDE DE FER

Les premiers travaux concernant la réaction de décomposition du protoxyde de fer sont dus à Chaudron et Forestier (21) ; ces auteurs ont constaté, en dosant le fer apparu au bout d'un temps déterminé, que la vitesse de la transformation est maximum au voisinage de 480° et décroît rapidement aux températures supérieures, pour s'annuler à 570° . A la même époque Wöhler et Gunther (22) étudiant qualitativement la réaction à 550° constatent qu'elle est extrêmement lente dans cette région. Plus récemment Nowotny et Halla (23) assistent à une décomposition effective dès 130° et attribuent cette instabilité particulière à la présence de germes de fer dans leurs échantillons.

Devant l'absence de toute étude cinétique de cette réaction, nous nous sommes proposé de déterminer son évolution à température constante par deux méthodes : variation isotherme du paramètre cristallin et variation isotherme de l'aimantation. S'adressant à des propriétés essentiellement différentes, elles ont fourni deux groupes de résultats qui sont exposés dans les deux parties du présent chapitre et se complètent mutuellement.

Nous avons montré que s'il est possible d'associer à la réaction de décomposition du protoxyde de fer une loi du type classique, elle est en réalité rendue plus complexe que ne le laisse prévoir l'équation élémentaire, par suite de l'apparition fugitive d'une solution solide de fer dans FeO

dont la stabilité est intermédiaire entre celle de l'oxyde initial et celle du système final.

Les conséquences de l'apparition de cette phase dépassent le cadre des propriétés du protoxyde de fer, et se rattachent aux lois essentielles qui président aux transformations des solides.

I. — Transformations dans le réseau cristallin du protoxyde de fer au cours de sa décomposition.

L'étude des diagrammes de rayons X du protoxyde de fer en cours de décomposition révèle un certain nombre de modifications par rapport à l'oxyde trempé. Nous distinguons deux sortes de modifications suivant qu'elles affectent la valeur moyenne des constantes géométriques de l'édifice cristallin (variations du paramètre) ou la régularité de cet édifice (variations de l'état d'organisation).

En raison de l'affaiblissement rapide du spectre de FeO dans la zone de métastabilité, et de la complexité des diagrammes due à l'apparition des deux phases nouvelles : fer et magnétite, il est impossible de faire appel à la méthode d'analyse aux rayons X par diagramme en retour, utilisée dans l'étude des oxydes trempés. Les résultats qui suivent sont obtenus avec des chambres de diffraction circulaires dont le diamètre est tel que 1 millimètre mesuré sur la pellicule corresponde à un angle de 2 degrés; l'étalonnage en a été fait une fois pour toutes au début des essais en utilisant le chlorure de sodium comme étalon. Dans ces conditions l'arête du cube élémentaire de FeO est connue avec une approximation de $\pm 0,005 \text{ \AA}$. Cette approximation est d'ailleurs suffisante, car les variations paramétriques observées aux basses températures, sont notablement supérieures à celles qui affectent les produits trempés de haute température.

1° VARIATION DU PARAMÈTRE CRISTALLIN

Lorsqu'on examine par rayons X les produits soumis au préalable à une décomposition prolongée, on constate qu'ils possèdent un paramètre cristallin supérieur au paramètre de l'oxyde initial. La valeur de l'accroissement dépend de la durée de décomposition et de la température à laquelle elle a été effectuée.

Dans une première étude faite à 350°, nous avons suivi, en fonction du temps, la variation du paramètre cristallin d'un échantillon de protoxyde de fer maintenu à température constante (24).

Paramètre initial en Angströms	Température	Durée de la décomposition	Paramètre final en Angströms
4,295	350°	6 minutes 20 minutes 45 minutes 1 h. 15 3 h. 15 16 h.	4,31 4,325 4,34 4,345 4,35 4,355
4,295	450°	15 minutes 30 minutes 2 h. 3 h. 20	4,32 4,335 4,35 4,355
4,295	510°	30 minutes 1 h. 3 h. 15	4,305 4,31 4,315
4,295	540°	15 minutes 30 minutes 3 h.	4,305 4,31 4,31

La prise d'essai, de l'ordre de 100 mg. est scellée dans une ampoule de silice vide d'air, après dégazage à 100°; l'ampoule est placée dans un four électrique réglé à 350° et au

bout d'un temps déterminé, ramenée par trempe brutale dans l'eau, à la température ordinaire. Les résultats portés dans le tableau précédent permettent de tracer la courbe de variation isotherme du paramètre à 350° . Le paramètre croît rapidement pendant les premiers instants de la décomposition (fig. 8), mais cette variation se ralentit progressivement et après une heure de séjour à 350° elle représente plus des $3/4$ de la variation maximum observable et pratiquement atteinte après trois heures de décomposition.

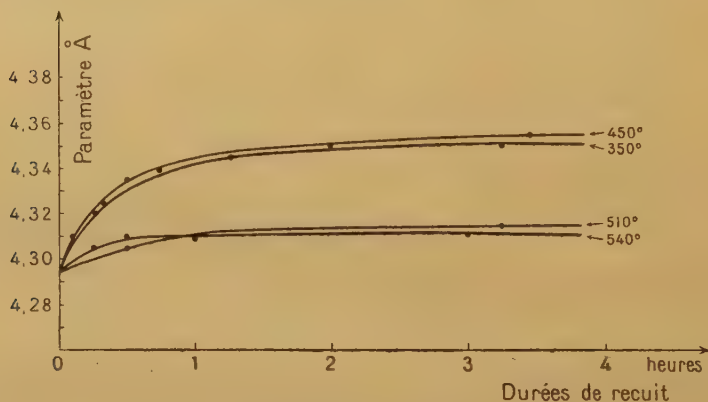


Fig. 8. — Variation du paramètre de FeO par recuit isotherme à différentes températures.

Une même étude reprise à 450° , 510° et 540° fournit dans chaque cas une courbe de forme analogue. Seule diffère, d'une courbe à l'autre, la valeur maximum du paramètre après une durée de décomposition suffisamment prolongée. Au-dessous de 250° aucune modification n'est perceptible mais au dessus intervient une augmentation très rapide qui s'accroît progressivement jusqu'à 450° . C'est à cette température que les variations paramétriques sont les plus importantes ($\Delta a = 0,06 \text{ \AA}$). Au delà il y a décroissance rapide du paramètre limite et vers 550° les variations par recuit redeviennent extrêmement faibles.

2° DÉSORGANISATION DU RÉSEAU CRISTALLIN

Au cours de la décomposition du protoxyde de fer on observe un changement d'aspect du spectrogramme de rayons X : les raies qui étaient initialement très fines s'élargissent dès les premières minutes de chauffage (fig. 3).

Vers 450°, on observe un étalement passager de la raie entre les deux valeurs extrêmes du paramètre et en prolongeant le recuit on affine à nouveau le diagramme sans toutefois atteindre jamais la netteté du diagramme initial. Aux températures voisines du seuil de décomposition de FeO , vers 300° par exemple, le flou des raies subsiste en dépit de recuits prolongés.

Ce changement d'aspect trahit une profonde désorganisation du réseau, ayant pour effet d'introduire des variations locales de la valeur paramétrique ; l'origine de cette désorganisation doit être recherchée dans la perturbation initiale, qui provoque l'accroissement de l'arête du cube élémentaire. Un recuit prolongé facilite la réorganisation et se traduit par un affinement des raies, pourvu que la température à laquelle il est opéré soit suffisamment élevée.

Ce trouble qui affecte le protoxyde de fer à l'échelle ionique a également des répercussions sur sa structure microcristalline. Les diagrammes d'oxydes trempés présentent le plus souvent des raies, qui bien que très fines sont néanmoins ponctuées, par suite de l'existence d'un certain nombre de cristaux de dimensions notables et irréductibles par broyage. La décomposition s'accompagne de la disparition de tous ces cristaux et les raies deviennent parfaitement continues. La perturbation, en troublant la régularité des plans réticulaires, détruit la cohésion des cristaux de protoxyde de fer et provoque leur effondrement en une poussière d'individus microcristallins.

3° APPARITION SUCCESSIVE DES PHASES

Le dépouillement des diagrammes relatifs à la série de recuits isothermes à 350°, montre une différence considérable entre le temps nécessaire pour voir apparaître les premières raies caractéristiques de la magnétite et le temps nécessaire pour voir apparaître le fer.

Après 6 minutes de recuit à 350° toutes les raies intenses de la magnétite se retrouvent dans le diagramme. Après un recuit de 3 heures, qui a provoqué la décomposition de plus de la moitié de l'oxyde initial, les raies du fer sont encore absentes. Il faut porter l'oxyde au moins pendant 16 heures à cette température pour voir apparaître les premiers indices d'un diagramme de fer métallique.

Ces observations sont valables depuis la température du seuil de décomposition (300°) jusqu'à 450° environ ; à partir de cette température l'apparition des raies du fer est beaucoup plus rapide et a lieu presque en même temps que celle des raies de la magnétite. A 500° un recuit de 30 minutes permet d'identifier sur le spectrogramme toutes les raies du fer.

Ces résultats montrent qu'au début de la réaction et pour les températures inférieures à 450°, il y a uniquement formation de magnétite. L'apparition tardive des raies du fer ne peut être attribuée à une insuffisance de cristallisation qui l'empêcherait de donner un spectre de rayons X, car un tel argument pourrait *a fortiori* être appliqué à la magnétite, dont la vitesse de cristallisation à ces températures est notablement plus faible. Nous avons d'ailleurs constaté que le fer subissait dès 250° une recristallisation ayant une influence très nette sur les diagrammes de rayons X.

Cette apparition tardive ne peut non plus être attribuée au fait qu'un molécule de FeO donne naissance à une quantité de Fe^3O^4 pondéralement supérieure à la quantité correspondante de fer, car cette différence est largement compensée

par la supériorité du pouvoir réflecteur du réseau du fer métallique sur celui de la magnétite.

L'ensemble de ces résultats conduit à admettre qu'il se forme, au cours de la décomposition, une solution solide de fer dans le protoxyde de fer métastable qui subsiste.

II. — La solution solide de fer dans le protoxyde de fer métastable.

L'existence d'une solubilité du fer dans le protoxyde de fer métastable, est en accord avec les conclusions relatives à la solubilité dans le protoxyde de fer stable exposées à la fin du Chapitre II. Néanmoins les différences des paramètres de la solution solide limite, dans l'un et l'autre cas, montrent que la quantité de fer qui peut entrer en dissolution n'est pas la même.

Nous avons déterminé la teneur de la solution solide limite dans les états métastables, et établi la relation qui l'unit à la solution solide de haute température; nous en avons déduit le processus réel de la réaction de décomposition de FeO aux différentes températures.

1° TENEUR DE LA SOLUTION SOLIDE LIMITE

La détermination de la limite de solubilité du fer dans le protoxyde de fer métastable à une température inférieure à 570° ne peut se faire comme aux températures élevées, par additions de quantités connues et progressivement croissantes de fer, en raison de la décomposition qui intervient simultanément, et fait varier à chaque instant les concentrations des phases en présence.

Une première valeur a été obtenue en se basant sur les résultats obtenus à haute température, et en admettant que le type structural de la solution solide est le même à haute et

à basse température; dans ces conditions la loi de proportionnalité établie à 850° (page 23), entre le paramètre du protoxyde de fer et la concentration en fer, est valable pour les températures inférieures à 570° . L'extrapolation de la droite représentative jusqu'à la valeur $\alpha = 4,355 \text{ \AA}$ atteinte à 350° , montre qu'à cette température la solubilité limite correspond à la dissolution de 19 g. 7 de fer dans 100 g. de FeO .

Une seconde valeur nous a été fournie par la considération du retard avec lequel apparaît le fer, lorsque le protoxyde de fer se décompose. Nous avons montré qu'à 350° , un recuit de 16 heures est nécessaire pour voir apparaître aux rayons X les premiers indices d'un spectre de fer; on peut supposer que cette apparition suit de très près la saturation en fer du protoxyde de fer restant, et déduire la concentration en fer de la solution solide limite, en se basant sur la proportion de protoxyde de fer décomposé au cours de cette expérience.

Or sur 100 g. de FeO , 50 sont décomposés après 16 heures de recuit à 350° ; la quantité de fer correspondante qui aurait dû normalement être libérée est de 9 g. ce qui donne pour la teneur en fer de la solution solide 18 g. de fer pour 100 g. de FeO .

Cette seconde détermination conduit ainsi par une voie différente de la précédente à un résultat très voisin.

2° STRUCTURE DE LA SOLUTION SOLIDE LIMITE

Si l'on remarque que la teneur en fer correspondant à un atome de fer pour 4 molécules de FeO est de 19 g., on voit que la solution solide limite de fer dans FeO à 350° peut être représentée par la formule $(4\text{FeO} + \text{Fe})$.

Elle prend sous cette forme une signification particulière, car le motif cristallin élémentaire du protoxyde de fer renferme 4 molécules FeO . La saturation, correspondant à un atome de fer par groupement cristallin élémentaire, se mon-

tre dans ce cas en relation étroite avec le type de structure du solvant, dont elle semble représenter la capacité maximum de déformation.

La question se pose de savoir quelle est la position de cet atome de fer supplémentaire dans le réseau de FeO . Deux hypothèses peuvent être envisagées;

a) substitution à un ion oxygène.

b) insertion dans les intervalles du réseau.

Dans le premier cas la substitution d'un ion ferreux de rayon $R = 0,83 \text{ \AA}$ à un ion oxygène de rayon $R = 1,32 \text{ \AA}$ devrait provoquer une contraction du réseau. Nos expériences prouvent que la dissolution du fer se traduit, à haute comme à basse température, par un accroissement des distances paramétriques, et nous interdisent d'adopter cette manière de voir.

La seconde hypothèse rend compte de l'accroissement du paramètre, et paraît très vraisemblable si l'on compare le diamètre de l'ion ferreux aux dimensions des intervalles; toutefois aucun calcul ne peut être fait, concernant l'incidence de cette insertion sur la dilatation du réseau, car on ignore l'état d'ionisation du fer dans cette position et par suite le volume qu'il peut y occuper.

L'élargissement des raies de diffraction, au cours de la formation de cette solution solide, est nettement à l'avantage de la seconde hypothèse, car l'insertion d'atomes ou d'ions étrangers dans les intervalles d'un réseau cristallin ordonné provoque en général une déformation des plans, qui se traduit par une diminution de la finesse des raies.

3° INFLUENCE EXERCÉE PAR LA SOLUTION SOLIDE SUR LA DÉCOMPOSITION DE FeO

La formation de la solution solide de fer dans le protoxyde de fer au cours de la décomposition de FeO , rend cette

réaction plus complexe que ne le laissait prévoir l'équation élémentaire



La réaction secondaire de formation de la solution solide jusqu'à la composition de saturation est la suivante

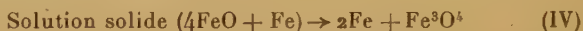


Mais en réalité le fer n'apparaît pas intermédiairement, et c'est la réaction globale



que l'on observe.

Lorsque la décomposition a fourni la quantité de fer exactement nécessaire pour saturer le protoxyde qui n'a pas encore été détruit, la réaction III est totale. A ce moment commence une nouvelle réaction :



C'est à ce moment que le fer apparaît, et de toute évidence l'état final du système est le même que si la réaction I était seule intervenue.

La solution solide de fer dans FeO au-dessous de 570°, apparaît donc comme une phase métastable, dont l'existence est fugitive, et qui n'a pas place dans le diagramme d'état fer-oxygène. Sa formation résulte d'une migration des atomes de fer dans le réseau du protoxyde de fer, qui permet l'individualisation progressive de la magnétite.

La solution solide de fer dans FeO stable mise en évidence aux températures élevées apparaît comme très différente de la solution solide de basse température. Le passage de l'une à l'autre se traduit par une diminution rapide du paramètre à 500°. Ce changement présente tous les caractères d'une véritable discontinuité, et son origine pourrait être recherchée dans une modification de l'état d'ionisation du fer, en relation avec la proximité du point de transformation caractéristique à 570°.

III. — Etude magnétique isotherme de la décomposition du protoxyde de fer.

On sait que le protoxyde de fer, paramagnétique, se décompose en donnant naissance à deux substances ferromagnétiques : le fer et la magnétite. Huggett (25) a pu suivre sous vide l'évolution de cette réaction en fonction de la température, en utilisant l'appareil thermomagnétique Chaudron-Forestier et a obtenu la courbe aimantation-température de la figure 9.

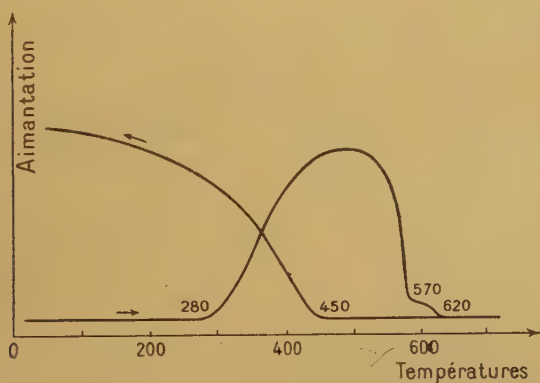


Fig. 9. — Analyse thermomagnétique de FeO sous vide.

L'oxyde, métastable à la température ordinaire, commence à se décomposer vers 280° ; l'aimantation croît rapidement, passe par un maximum puis décroît suivant une loi parabolique résultant de l'approche du point de Curie de Fe^3O^4 (570°). A cette température l'aimantation due au fer est seule perceptible mais celui-ci ne tarde pas à disparaître car la réaction évolue en sens inverse; la recombinaison est totale à 620° .

Au refroidissement, la décomposition débute vers 450° .

1^o TRACÉ DES COURBES ISOTHERMES

Nous avons pensé que cette méthode d'analyse pouvait être adaptée à une étude quantitative de la réaction, en modifiant l'appareil thermomagnétique de manière à obtenir, en fonction du temps, un tracé continu de la courbe isotherme de décomposition à différentes températures.

A cet effet nous avons recueilli le spot, qui subit des déplacements verticaux proportionnels à l'aimantation, sur un cylindre enregistreur à axe vertical, mû par un mouvement d'horlogerie. Le four, placé sur un chariot guidé par deux rails, est réglé au préalable à la température de l'expérience et rapidement introduit dans l'entrefer de l'électro-aimant où se trouve l'échantillon. En raison de la très faible masse calorifique de l'ensemble constitué par l'ampoule de verre contenant l'oxyde et l'extrémité de l'équipage mobile, l'équilibre thermique s'établit très rapidement (15 secondes au plus) et la perturbation initiale est réduite au minimum. La température est maintenue constante à $\pm 2^\circ$ près au moyen d'un régulateur.

On obtient dans ces conditions une courbe de décomposition par enregistrement continu extrêmement déliée et régulière. Pour obtenir aux différentes températures des courbes qui soient comparables entre elles, il est nécessaire d'opérer dans des conditions rigoureusement identiques.

Nous avons adopté les conditions suivantes :

- a) Poids d'oxyde soumis à la décomposition : 100 mg.
- b) Intensité du courant d'excitation des électro-aimants : 1 ampère ;
- c) Vitesse de rotation du cylindre enregistreur : 1 tour en 3 h. 30.

Dans une étude préliminaire, nous avons caractérisé l'ampleur du phénomène de décomposition à chaque température, par une valeur empirique, déduite de la forme des courbes isothermes. Nous avons déterminé ensuite l'influence de la

solution solide intermédiaire de fer dans le protoxyde de fer, sur la forme des courbes. Nous nous sommes proposé enfin de déterminer, à certaines températures, une expression analytique de la loi de décomposition, qui rende compte d'une manière satisfaisante de la variation de l'aimantation en fonction du temps.

2° COMPARAISON DES COURBES OBTENUES AUX DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

La forme des courbes est très variable suivant la température à laquelle elles ont été obtenues. Les aspects les plus caractéristiques ont été reproduits dans la figure 10.

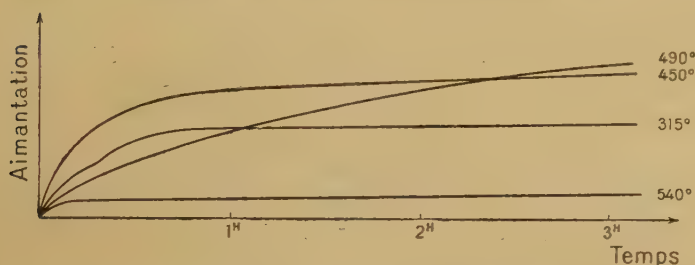


Fig. 10. — Variation isotherme de l'aimantation de FeO au cours de sa décomposition.

a) Au-dessous de 350° une décomposition brusque parfois irrégulière intervient au début; après une demi-heure la courbe devient rectiligne avec une pente extrêmement faible.

b) A partir de 350° la décomposition initiale devient de plus en plus importante et la pente limite de la courbe s'accroît.

c) A partir de 450° l'accroissement initial d'aimantation va en décroissant; la pente limite continue de croître jusqu'à 500° , où elle passe par un maximum.

d) Au delà de 510° , décroissance de la décomposition ini-

tiale et de la pente limite ; les courbes conservent cependant la forme générale qu'elles avaient vers 500°.

Ce passage d'un type de courbe à l'autre a lieu de façon continue en fonction de la température ; toutes les courbes sont parfaitement reproductibles, même lorsqu'on s'adresse à des produits d'origines différentes, et leur allure est en particulier indépendante de l'état de cristallisation de l'oxyde.

De façon générale, la vitesse instantanée de décomposition (coefficient angulaire de la tangente à la courbe à l'instant t), très importante au début de la réaction, subit un ralentissement rapide ; après un recuit suffisamment prolongé à la température de l'expérience ses variations deviennent extrêmement faibles, et nous avons considéré que la pente de la courbe aimantation-température, après deux heures de décomposition, pouvait constituer une base satisfaisante pour comparer l'amplitude de la transformation à différentes températures. Nous avons appelé cette pente « vitesse limite » et l'avons exprimée en unités empiriques déduites directement des mesures graphiques.

Nous avons déterminé la vitesse limite pour 8 températures comprises entre 315° et 540°.

Produit	Température de décomposition	Vitesse limite après 2 heures de décomposition
FeO n° 5	315°	0,020
»	375°	0,035
»	410°	0,044
»	450°	0,057
»	485°	0,100
»	490°	0,105
»	510°	0,114
»	540°	0,050

Ces résultats permettent d'établir une première échelle de comparaison entre les vitesses propres du phénomène aux différentes températures (fig. 11, courbe a). La vitesse

limite, qui ne devient appréciable que vers 300° , s'accroît assez rapidement à partir de 400° et atteint son maximum à 510° ; elle décroît ensuite pour s'annuler à 570° .

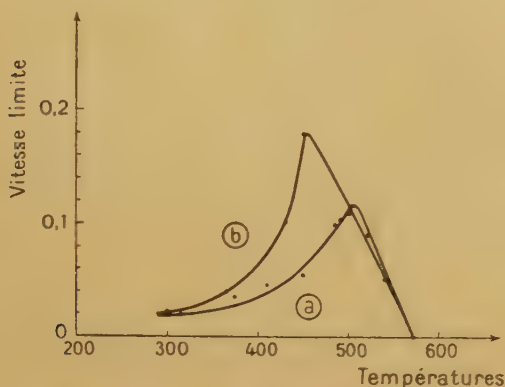


Fig. 11. — Variation de la vitesse limite (apparente) de décomposition de FeO pur (a) et saturé de fer (b) à différentes températures.

Les résultats diffèrent en valeur absolue, lorsqu'on étudie la décomposition d'un oxyde ayant dissous du fer aux hautes températures, mais la forme de la courbe vitesse-température est analogue (fig. 11, courbe b).

Produit	Température de décomposition	Vitesse limite après 2 heures de décomposition
FeO n° 5 saturé de fer à 800°	300°	0,023
	365°	0,040
	430°	0,110
	450°	0,180
	490°	0,110
	515°	0,090

La comparaison des deux courbes montre que, toutes choses égales d'ailleurs, la vitesse apparente de décomposi-

tion est plus grande, lorsque le protoxyde de fer a été au préalable saturé de fer à haute température. Cette différence s'explique par le fait qu'un tel oxyde libère, en se décomposant, une quantité de fer supérieure à la quantité normalement prévue par l'équation :



ce qui entraîne une variation d'ordonnées proportionnellement plus grande. La vitesse réelle de décomposition n'est nullement accrue pour cette raison et nous verrons au contraire qu'elle se trouve en réalité diminuée, du fait de la formation de cette solution solide.

3° INFLUENCE DE LA SOLUTION SOLIDE SUR LA FORME DES COURBES

Les aspects présentés par les courbes aux différentes températures s'expliquent lorsqu'on les interprète d'après les résultats obtenus aux rayons X ; ils confirment en particulier la formation intermédiaire d'une solution solide de fer dans FeO au-dessous de 450°.

Au-dessous de 350° (fig. 10, courbe 315°), on se trouve manifestement en présence de deux phénomènes successifs :

a) La décomposition rapide de FeO donne naissance à la solution solide (FeO + Fe) ; c'est la période de grande variation du paramètre cristallin.

b) La décomposition subit un freinage par suite de la dissolution du fer dans FeO ; elle se poursuit beaucoup plus lentement et suivant une loi sensiblement linéaire.

De 350° à 450° ces deux phénomènes successifs bien que toujours perceptibles ne sont plus séparés par la discontinuité qu'on observait aux températures inférieures ; la formation de la solution solide a lieu de façon progressive et la décroissance de vitesse est régulière. L'ensemble du phénomène est représenté par une courbe d'une grande régularité (fig. 10, courbe 450°).

De 460° à 510° les courbes ont une forme parabolique. La courbe obtenue à 490° accuse pendant plusieurs heures cette forme, et ce n'est qu'après un séjour de 4 ou 5 heures à 510° que la forme linéaire est à nouveau suivie.

L'étude aux rayons X a montré qu'à partir de 450°, la formation de la solution solide de fer dans FeO était de plus en plus réduite, et qu'on pouvait la considérer comme inexistante à 500°. Ceci explique la disparition progressive du phénomène de ralentissement. On doit donc admettre que l'on observe très rapidement, dans cette région, la véritable loi de décomposition du protoxyde de fer.

4° ETUDE ANALYTIQUE DE LA LOI DE DÉCOMPOSITION A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

L'étude cinétique des réactions en phase homogène a montré qu'à toute réaction de décomposition, on peut associer une équation différentielle de la forme :

$$\frac{dm}{dt} = K(a - m)^n$$

dans laquelle m est la quantité de substance décomposée et n l'ordre de la réaction.

Afin de savoir si la réaction de décomposition du protoxyde de fer était justifiable d'une telle formule, il était nécessaire de déterminer en premier lieu la valeur de la vitesse instantanée du phénomène en chaque point de la courbe aimantation-temps. Cette détermination a été faite graphiquement en traçant par points la courbe dérivée. Les courbes dérivées obtenues à 410°, 450°, 490° et 510° sont représentées sur la figure 12. Toutes semblent tendre asymptotiquement vers l'axe des temps ce qui indique que les premières quantités de protoxyde de fer se décomposent avec une vitesse excessivement grande, d'où la nécessité d'opérer une trempe énergi-

que lorsqu'on veut obtenir le protoxyde à un très haut degré de pureté.

La transformation logarithmique de l'équation précédente.

$$\log \frac{dm}{dt} = \log K + n \cdot \log (a - m)$$

montre que, si une telle équation représente effectivement l'évolution du phénomène, le logarithme de la vitesse doit être une fonction linéaire du logarithme de m . Nous avons fait cette vérification aux quatre températures ci-dessus, en

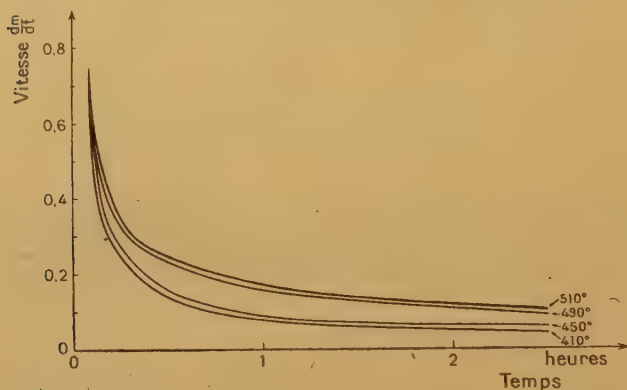


Fig. 12. — Variation isotherme de la vitesse de décomposition de FeO en fonction du temps.

portant les valeurs correspondantes de $\frac{dm}{dt}$ et de $(a - m)$ dans un système de coordonnées logarithmiques ⁽¹⁾.

De l'examen de ces courbes (fig. 13), il résulte qu'une telle loi représente exactement la marche du phénomène à son début, pour les températures inférieures à 460° ; à 410° et

(1) Les valeurs que nous avons portées sont empiriques et représentent l'aimantation totale des produits de la réaction. La pente de la droite (ordre de la réaction) est à peu près indépendante de la relation qui unit le coefficient d'aimantation de ces produits à leur masse ; la mesure de cette pente comporte donc un caractère absolu, bien que les unités employées soient empiriques.

450° les courbes sont en effet rectilignes et leur pente (ordre de la réaction) très voisine de 8.

Ce type de courbes correspond à la réaction de formation de la solution solide de fer dans le protoxyde de fer :



L'ordre 8 observé est en accord avec le fait que 8 molécules de protoxyde de fer doivent participer simultanément à la réaction.

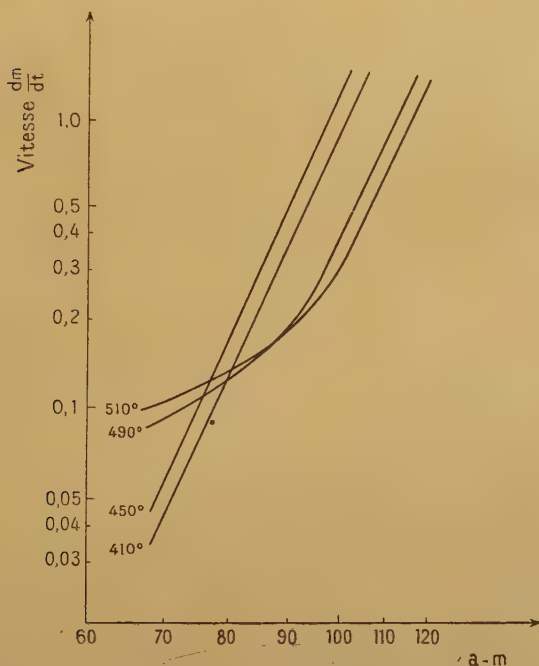
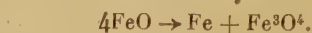


Fig. 13. — Courbes logarithmiques de variation isotherme de la vitesse de décomposition.

Au delà de 460° la saturation est rapidement atteinte et les courbes s'incurvent après un temps très court; la loi précédente devient inapplicable dans ce domaine de température

et l'on passe progressivement du type de réaction III au type de réaction I :



Vers 540° la faible variation du paramètre indique que seul le type de réaction I intervient et la décomposition de FeO n'est plus troublée par des phénomènes secondaires.

CHAPITRE IV

STABILITÉ DES SOLUTIONS SOLIDES DU PROTOXYDE DE FER

Dans la première partie de notre travail, nous avons étudié, à propos de la décomposition du protoxyde de fer, le mécanisme d'une réaction chimique ne mettant en jeu que des phases solides.

Afin de préciser le rôle que pouvaient jouer les facteurs liés à la structure, dans une réaction de ce genre, nous avons examiné l'influence exercée par des modifications du réseau cristallin sur la stabilité de FeO .

La formation de solutions solides de substitution entre le protoxyde de fer et certains protoxydes de métaux de rayon ionique voisin du fer : cobalt, nickel, magnésium, manganèse, s'accompagne d'une variation des distances caractéristiques du réseau ; cette variation doit, si elle a une influence quelconque sur la stabilité du protoxyde de fer, s'accompagner d'un déplacement de la température à laquelle les phases FeO , Fe^3O_4 , Fe sont en équilibre. Aussi avons-nous cherché à mettre en évidence ce déplacement, en étudiant la décomposition des solutions solides FeO.MO formées aux températures élevées.

Nous nous sommes adressé en premier lieu (26) aux solutions solides de protoxyde de cobalt dans le protoxyde de fer en raison de la proximité des valeurs paramétriques de ces oxydes. L'étude a été faite dans ce cas de façon très détaillée ; nous l'avons ensuite généralisée à un certain nombre d'oxydes, pour chacun desquels un examen sommaire a été réalisé.

I — Stabilité des solutions solides $\text{FeO} \cdot \text{CoO}$.

L'étude préalable des solutions solides $\text{FeO} \cdot \text{CoO}$ préparées à haute température, nous a montré que les protoxydes de fer et de cobalt étaient miscibles en toutes proportions, comme le laissait prévoir la valeur voisine des rayons ioniques des deux métaux ($R_{\text{Fe}^{++}} = 0,83 \text{ \AA}$; $R_{\text{Co}^{++}} = 0,82 \text{ \AA}$).

Le protoxyde de cobalt est obtenu par calcination du carbonate à 800° , dans un courant d'azote privé de toute trace d'oxygène. Il se présente sous forme d'une poudre brune, cristallisant dans le système cubique ($a = 4,254 \text{ \AA}$).

Le mélange des deux oxydes, en proportions convenables, est scellé dans une ampoule de silice, où règne après dégazage un vide de l'ordre du millièème de mm. de mercure. L'ampoule est portée pendant 24 heures à 900° et refroidie brusquement par immersion dans l'eau froide.

L'examen aux rayons X révèle, quelle que soit la composition du mélange, l'existence d'une phase unique dont le paramètre varie linéairement en fonction de la teneur en protoxyde de cobalt, et démontre la miscibilité totale des deux oxydes dans l'état solide.

Teneur de la solution solide CoO o/o	Paramètre a en $\text{\AA}$ de la solution solide
0	4,282
30	4,273
70	4,264
100	4,254

1° ETUDE THERMOMAGNÉTIQUE DE LA DÉCOMPOSITION

Nous avons examiné à l'analyse thermomagnétique la décomposition d'un certain nombre de solutions solides, de teneurs variables en CoO.

Une phase $\text{FeO} \cdot \text{CoO}$ renfermant 30 o/o de CoO donne la courbe d'analyse thermomagnétique représentée dans la figure 14, qui accuse les anomalies suivantes :

a) A 280° , décomposition du protoxyde de fer, et à 580° point de Curie de Fe^3O^4 .

b) Au delà du point de Curie de Fe^3O^4 , accroissement régulier de l'aimantation, qui persiste pendant un certain temps lorsqu'on maintient la température stationnaire.

c) A partir de 890° diminution d'abord lente puis de plus en plus rapide ; lorsqu'on maintient dans cette région la température stationnaire, l'aimantation continue de décroître

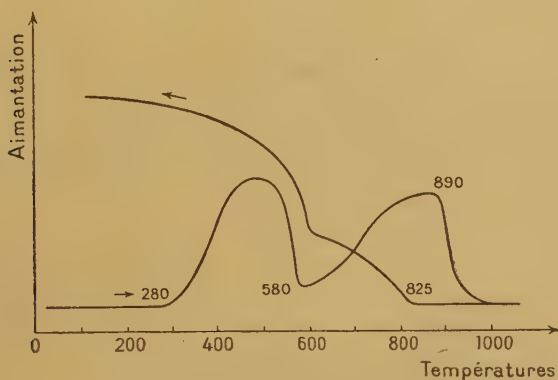


Fig. 14. — Analyse thermomagnétique sous vide de la solution solide $\text{FeO} + 30 \text{ o/o CoO}$.

jusqu'à atteindre finalement l'axe des abscisses. A ce moment le ferromagnétisme est complètement disparu.

d) Au refroidissement, augmentation de l'aimantation à 825° et au point de Curie de Fe^3O^4 à 580° .

Ces phénomènes sont liés à l'apparition et à la disparition de la phase ferromagnétique et ne peuvent être attribués au passage d'un point de Curie, car :

a) Les variations continues de l'aimantation à température constante dans les zones de transition, traduisent l'évolution progressive d'une réaction avec formation ou destruc-

tion d'un corps ferromagnétique, et ne sont au contraire jamais observées au voisinage d'un point de Curie, où l'équilibre s'établit presque instantanément.

b) Le décalage important et irréductible, qui existe entre la courbe de chauffage et la courbe de refroidissement, est absolument incompatible avec l'hypothèse d'un point de Curie, lequel devrait donner des courbes sensiblement réversibles.

Il se forme donc, au delà de 580° , une phase ferromagnétique qui n'est pas du fer, puisqu'elle conserve toute son aimantation au delà du point de Curie du fer (765°). La présence de cobalt dont le point de Curie se trouve à 1125° peut seule rendre compte de ces observations.

La température à laquelle le cobalt commence à disparaître est toujours la même pour une solution solide donnée, et diffère lorsqu'on fait varier la teneur en CoO ; nous déterminerons plus loin l'influence de ce facteur, après avoir élucidé le mécanisme de la transformation.

2^o ETUDE AUX RAYONS X DE LA DÉCOMPOSITION

L'examen aux rayons X des phases obtenues par refroidissement brusque aux diverses températures, révèle une différence essentielle dans les spectrogrammes, suivant que la trempe a été faite à une température supérieure ou inférieure à la température de disparition du cobalt, déterminée sur la courbe thermomagnétique.

a) *Aux températures supérieures.* — On observe une seule phase : la solution solide $\text{FeO} \cdot \text{CoO}$ homogène.

b) *Aux températures inférieures.* — On observe plusieurs phases qui sont : la magnétite, le cobalt et au delà de 30 o/o CoO , le protoxyde de cobalt. Le cobalt est identifié par ses 5 raies caractéristiques au rayonnement du fer, dans les oxydes renfermant initialement 30 o/o CoO ; seules les deux raies les plus intenses apparaissent dans les oxydes à 10 o/o CoO .

En aucun cas nous n'avons pu identifier sur les diagrammes la présence de fer libre.

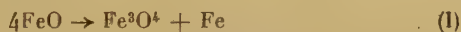
L'existence d'une réaction de décomposition de la solution solide $\text{FeO} \cdot \text{CoO}$, donnant naissance à du cobalt et devenant réversible à certaines températures, est donc démontrée par l'analyse thermomagnétique et par l'analyse aux rayons X.

Cette réaction aurait pu constituer l'équivalent de la réaction de décomposition du protoxyde de fer, dans le cas du protoxyde de cobalt :



Nous n'avons pu conserver cette hypothèse, car aucun diagramme n'accuse la présence de l'oxyde Co_3O_4 qui devrait apparaître en concentrations massives ; de plus nous avons constaté sur des essais séparés, que cette réaction était totale et irréversible dans le sens opposé à celui de la flèche, pour toutes les températures où nous voyons apparaître le cobalt.

Nous avons reconnu que l'apparition du cobalt était imputable à une réduction du protoxyde de cobalt par le fer apparu lors de la décomposition du protoxyde de fer. La réaction :



est donc accompagnée de la réaction secondaire :



Dans ces conditions la décomposition de la solution solide $\text{FeO} \cdot \text{CoO}$, stable à haute température, est représentée par l'équation suivante, somme de (I) et (II).



Cette réaction évoluant dans le sens de la flèche aux basses températures, devient réversible à une température déterminée, et évolue au delà en sens inverse pour reconstituer la solution solide homogène des deux protoxydes.

Les expériences suivantes le démontrent :

1° Aux températures élevées, un mélange équimoléculaire

$\text{Fe}^3\text{O}^4 + \text{CO}$ se transforme intégralement en la solution solide $\text{FeO} \cdot \text{CoO}$ de composition correspondante (III).

2° Cette transformation devient impossible au-dessous d'une certaine température, à laquelle les trois phases se trouvent en équilibre.

3° La réduction de CoO par le fer est totale aux basses températures (II) ; la courbe d'analyse thermomagnétique d'un mélange ($\text{Fe} + \text{CoO}$) montre en effet la formation du cobalt, lorsque la température croît, puis sa disparition aux températures élevées.

Il faut remarquer que lorsqu'on opère cette réduction séparément, il se forme, non pas FeO , mais Fe^3O^4 par suite de la réaction :



qui se substitue à la réaction II.

En raison de la variation continue du rapport $\frac{\text{FeO}}{\text{CoO}}$ dans les solutions solides de haute température, il subsiste toujours après leur décomposition un excès de l'un ou l'autre de ces oxydes, suivant que l'on se trouve en delà ou en deçà de la composition ($3\text{FeO} + \text{CoO}$) indiquée par la réaction III.

3° ETUDE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE DE LA DÉCOMPOSITION

Nous avons voulu confirmer l'existence de cette réaction et sa réversibilité, à des températures dépendant de la composition, par la méthode d'analyse thermique différentielle Saladin-Le Chatelier. Les essais devaient se faire dans une atmosphère inerte pour éviter l'oxydation, aussi nous avons adopté le dispositif suivant.

L'ensemble échantillon-étalon est placé dans un tube de silice, chauffé par un four électrique, dans lequel circule un lent courant d'azote, privé de toute trace d'oxygène par passage sur de la tournure de cuivre à 700° et desséché dans une colonne à anhydride phosphorique. Afin de s'assurer de l'ab-

sence complète d'oxygène dans le courant gazeux, une nacelle témoin renfermant de la magnétite est disposée en amont de la préparation.

La courbe d'analyse thermique différentielle obtenue avec le protoxyde de fer pur est représentée dans la figure 15 (courbe *a*). On observe à 300° la décomposition exothermique de FeO suivie à 580° d'une absorption de chaleur correspondant à la réaction inverse ; au refroidissement la décomposition débute à 450°.

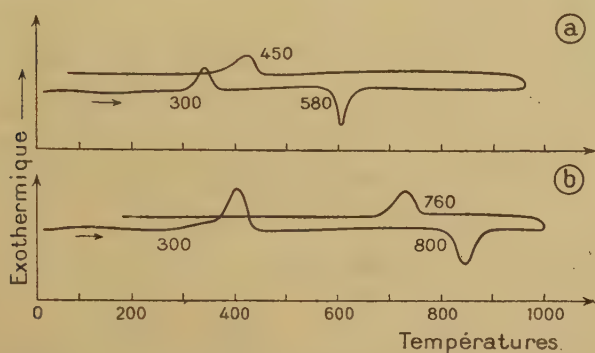


Fig. 15 — Analyse thermique différentielle dans l'azote :
a) FeO ; b) FeO + 10 o/o CoO.

La courbe relative à un mélange FeO-CoO avec 10 o/o CoO (courbe *b*) présente les mêmes anomalies que la courbe de FeO pur, mais deux d'entre elles sont déplacées vers les hautes températures. Les phénomènes identifiés par l'analyse thermomagnétique se retrouvent dans l'ordre suivant :

1° Décomposition exothermique du protoxyde de fer suivie presque immédiatement d'une forte réaction exothermique, correspondant à la réduction de CoO avec formation de cobalt.

2° Réaction endothermique à 800° correspondant à la formation de la solution solide FeO.CoO stable à haute température.

3° Au cours du refroidissement à 760°, réaction exothermique inverse de la précédente avec un retard de 40°.

Un second cycle reproduit les transformations 2 et 3 aux mêmes températures que dans le premier cycle. Un mélange FeO-CoO à 30 o/o CoO donne une courbe analogue mais dans laquelle la formation de la solution solide ne débute qu'à 880°.

Ces résultats sont donc en bon accord avec les résultats fournis par l'analyse thermomagnétique et les rayons X, aussi bien pour la décomposition de FeO pur que pour celle de ses solutions solides avec CoO. Ils montrent de plus que les réactions I, II et III (p. 49) sont toutes exothermiques, conformément aux données thermochimiques.

4° DIAGRAMME DE STABILITÉ DES SOLUTIONS SOLIDES FeO.CoO

Nous avons constaté que la température à laquelle la réaction :



devenait réversible, était fonction de la concentration de la solution solide FeO.CoO. Il restait donc à déterminer cette fonction pour pouvoir tracer le diagramme définissant les zones de stabilité de ces différentes phases.

Dans ce but, nous avons déterminé pour un certain nombre de teneurs la position du point d'équilibre, par l'examen des phases portées pendant 24 heures à des températures connues et amenées par une trempe énergique à la température ordinaire; ces essais ont été effectués sous vide suivant une technique décrite au début de ce chapitre.

Les résultats obtenus ont confirmé ceux que nous avons constatés par l'analyse thermomagnétique et l'analyse thermique différentielle; ils sont résumés dans le tableau suivant.

Composition de la solution solide FeO.CoO — Teneur CoO o/o	Température de l'équilibre déterminée par :			Température de l'équilibre
	Trempe et examen aux rayons X	Analyse thermomagnétique	Analyse thermique différentielle	
0	570°	570°	580°	570°
5	—	720°	—	720°
10	790° < t < 815°	790°	800°	800°
20	—	880°	—	880°
30	870° < t < 890°	890°	880°	890°
50	865° < t < 875°	860°	—	860°
62	—	820°	—	820°
70	—	750°	—	750°

Ces chiffres permettent de tracer le diagramme de la figure 16, d'après lequel l'addition de protoxyde de cobalt

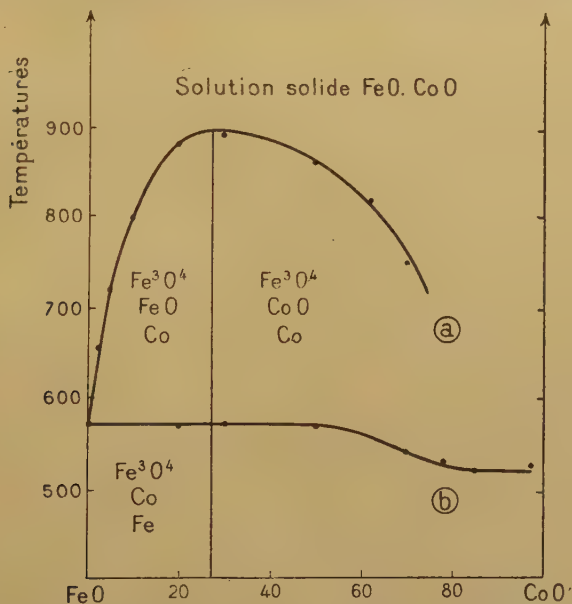


Fig 16. — Diagramme de stabilité des solutions solides FeO.CoO.
a) Limite du domaine FeO.CoO ; b) Points de Curie de Fe₃O₄.

au protoxyde de fer provoque une élévation de la température où la phase protoxyde se trouve en équilibre avec la phase magnétite. Cette élévation est maximum au voisinage de la composition $3\text{FeO} + \text{CoO}$ pour laquelle elle se situe vers 890° , puis décroît pour les teneurs supérieures en CoO .

Le diagramme comporte 4 zones différentes à l'intérieur de chacune desquelles le nombre de phases est invariable. Ce sont :

1° Domaine de la solution solide homogène $\text{FeO}.\text{CoO}$ au-dessus de la courbe α .

2° et 3° Domaine de la magnétite et du cobalt, avec un excès de protoxyde de fer ou de protoxyde de cobalt suivant qu'on se trouve à droite ou à gauche de la verticale correspondant au rapport $3\text{FeO} + \text{CoO}$.

4° Au-dessous de l'horizontale 570° , domaine de la magnétite, du cobalt et du fer provenant de la décomposition de FeO .

L'élévation de la température de l'équilibre résulte de l'accroissement de la tension de dissociation de FeO sous l'influence de CoO ; mais au delà de la composition $3\text{FeO} + \text{CoO}$ le protoxyde de cobalt coexiste avec la magnétite dans les états métastables et en modifie les propriétés, ce qui provoque un déplacement de l'équilibre en sens inverse et fait redescendre la courbe.

Cette influence de CoO sur Fe^3O^4 est démontrée par un abaissement progressif de son point de Curie jusqu'à une température voisine de 520° , atteinte lorsque les 9/10 du fer sont remplacés par le cobalt, dans la solution solide initiale. Nous avons reporté sur le diagramme (courbe b) la variation des points de Curie dont les températures sont données dans le tableau suivant.

La ferrite de cobalt $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{CoO}$ ayant son point de Curie à 520° , on doit admettre que la décomposition de FeO conduit, lorsqu'il se trouve en présence d'un gros excès de CoO , à des phases intermédiaires entre la magnétite et le ferrite.

Composition de la solution solide-teneur CoO o/o	50	70	78	85	98
Température du point de Curie de Fe^3O^4 .	570°	540°	530°	520°	525°

L'étude spéciale que nous leur consacrerons au Chapitre suivant, montre que dans ces conditions leur formation résulte de la réaction :



Cette réaction est irréversible et dès qu'elle commence à intervenir, c'est-à-dire pour les teneurs supérieures à 70 o/o CoO, l'équilibre n'existe plus.

En résumé la mise en solution solide de CoO dans FeO modifie profondément le processus de décomposition de cet oxyde. La variation régulière de la température de l'équilibre depuis 570° jusqu'à 890°, qui en résulte, prouve qu'il n'existe aucune discontinuité entre le protoxyde de fer pur et les solutions solides qu'il forme avec le protoxyde de cobalt. Ces solutions solides peuvent être considérées comme un oxyde de formule MO dans lequel M est indifféremment constitué par des ions Fe ou Co, et dont la tension de dissociation est fonction de la concentration.

II. — Stabilité de quelques solutions solides.

Afin de déterminer l'influence de la nature de l'oxyde dissous sur la stabilité des solutions solides de protoxyde de fer, nous avons examiné sommairement les systèmes FeO.NiO , FeO.MnO et FeO.MgO .

1° STABILITÉ DES SOLUTIONS SOLIDES FeO.NiO

Le protoxyde de nickel est préparé par calcination du carbonate dans un courant d'azote. Son diagramme de rayons X identique à celui de FeO donne pour l'arête du cube élémentaire la valeur $a = 4,17 \text{ \AA}$.

Un mélange FeO.NiO contenant 30 o/o de NiO, recuit à 1.000° sous vide et trempé brusquement dans l'eau donne une courbe d'analyse thermomagnétique parfaitement réversible, avec point de Curie de la magnétite à 580° et un point de Curie à 380°, qui doit être attribué à la présence du nickel en dépit de sa position un peu élevée, due probablement à l'absorption d'une certaine quantité de fer ($\theta_c \text{Ni} = 358^\circ$).

Le diagramme de rayons X révèle la présence de magnétite, à côté de laquelle on trouve quatre des cinq raies que donne le nickel avec le rayonnement du fer (111, 200, 220, 222); ces raies, ponctuées, indiquent une recristallisation prononcée du nickel résultant du recuit à température élevée. Aucune raie caractéristique de protoxyde, que ce soit FeO ou NiO, n'a pu être identifiée.

La décomposition de FeO est donc complète à 1.000° en présence de 30 o/o NiO. La présence de nickel révélé à l'analyse thermomagnétique et aux rayons X montre que, comme dans le cas de CoO, on observe secondairement une réduction de NiO par le fer, et la réaction globale doit s'écrire :



Cette réaction a lieu même pour les faibles concentrations en NiO jusqu'à des températures très élevées, de sorte que le domaine de stabilité des solutions solides FeO.NiO apparaît comme extrêmement réduit.

Des essais de trempe ont été faits sur des solutions solides de concentrations décroissantes (20 o/o, 10 o/o, 5 o/o, 2 o/o NiO). L'examen aux rayons X de ces phases après séjour de 24 heures à 800° et refroidissement instantané,

révèle la présence de magnétite et de nickel jusqu'à la teneur 5 o/o ; la solution solide à 2 o/o n'accuse que le diagramme du protoxyde de fer et n'est plus ferromagnétique.

La courbe de déplacement de l'équilibre sous l'influence de NiO passe donc approximativement par la température de 800°, lorsque la concentration de la solution solide est voisine de 3 o/o NiO. Si le sens du déplacement est le même que dans le cas du protoxyde de cobalt, son importance est beaucoup plus grande *et il semble difficile d'obtenir, sous un état même métastable, des solutions solides FeO.NiO dans lesquelles la substitution affecte plus de 1/10 de la totalité des ions ferreux.*

2° STABILITÉ DES SOLUTIONS SOLIDES FeO.MnO

Le protoxyde de manganèse est préparé par chauffage du carbonate dans un courant d'azote. Le diagramme de rayons X donne pour l'arête du cube élémentaire la valeur $a = 4,41 \text{ \AA}$.

L'étude thermomagnétique des mélanges FeO.MnO à faible teneur en MnO montre que les solutions solides auxquelles ils donnent naissance sont beaucoup plus stables aux basses températures que FeO. Un mélange renfermant 5 o/o de MnO porté quelques heures à 800° et ramené par trempe à la température ambiante, n'accuse à l'analyse thermomagnétique aucune décomposition ; l'examen aux rayons X révèle la présence d'une seule phase ayant la structure de FeO, sans qu'on puisse déceler à côté aucune trace de Fe³O⁴.

L'analyse thermique différentielle de ce produit donne une courbe rectiligne et sensiblement réversible ; elle confirme les résultats obtenus par les autres méthodes, et montre que l'addition de petites quantités de MnO à FeO le rend stable aux températures inférieures à 570°, en abaissant la température du point d'équilibre. La détermination précise du

nouveau point est d'ailleurs difficile en raison de la lenteur des réactions à ces températures.

Composition de la solution solide FeO.MnO : Teneur MnO o/o	Température du point de Curie de Fe^3O_4
0	575°
15	560°
30	525°
50	450°
70	345°
80	280°
85	230°
90	140°
95	100°

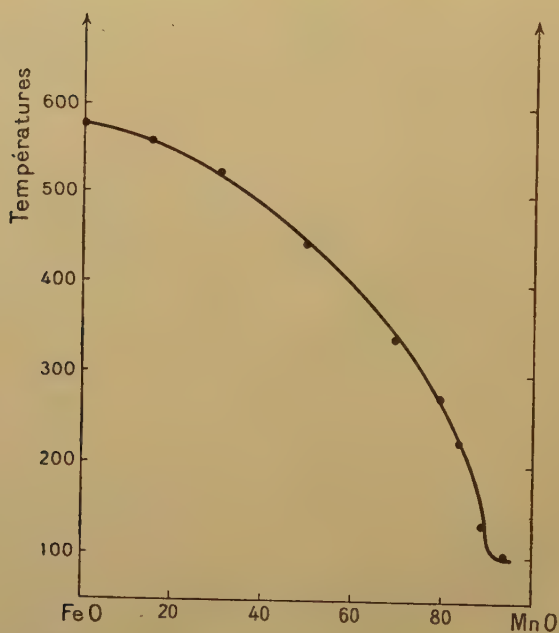


Fig. 17. — Point de Curie de Fe^3O_4 provenant de la décomposition des solutions solides FeO.MnO.

Lorsqu'on fait croître la teneur de la solution solide en protoxyde de manganèse, on constate la formation irréversible de quantités de magnétite de plus en plus importantes,

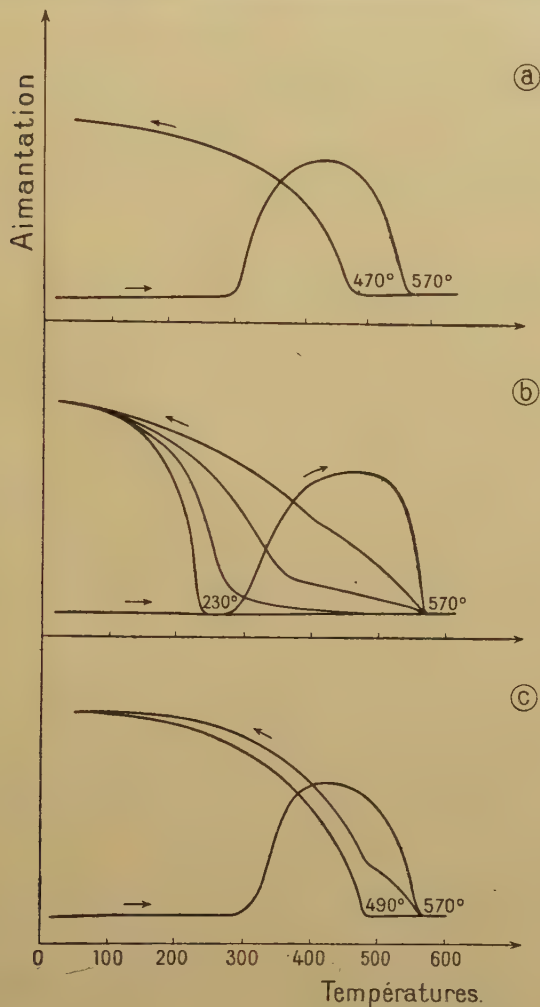


Fig. 18. — Analyse thermomagnétique sous vide.

a) $\text{FeO} + 45 \text{ o/o MnO}$; b) $\text{FeO} + 85 \text{ o/o MnO}$ cycles intermédiaires;
c) $\text{FeO} + 30 \text{ o/o MgO}$ cycle intermédiaire.

formation qui a lieu quelle que soit la température du recuit. Son point de Curie se place à des températures variables qui diminuent pour des teneurs croissantes en MnO comme le montre le tableau ci-dessus.

La courbe de variation du point de Curie de la magnétite en fonction de la concentration, est représentée dans la figure 17. Le point de Curie descend jusqu'à 100° pour des solutions solides FeO.MnO contenant 95 o/o MnO.

L'abaissement du point de Curie de la magnétite peut être suivi sur une même courbe d'analyse thermomagnétique lorsqu'on s'adresse à un mélange (FeO + MnO) non trempé (fig. 18, courbe *a*). Il est néanmoins d'autant plus difficile à obtenir que la proportion de MnO est plus grande et pour les fortes teneurs on obtient en opérant des recuits et des températures de plus en plus élevées des courbes intermédiaires se rapprochant d'une courbe limite réversible. La courbe *b* représente les cycles successifs obtenus avec le mélange à 85 o/o MnO porté pendant des temps égaux (30 minutes) à 710° , 760° , 800° , 860° et 900° . La courbe parabolique réversible donnant un point de Curie à 230° n'est atteinte qu'à 900° ; un recuit à des températures supérieures ne la modifie plus.

Cette modification des propriétés de la magnétite qui prend naissance dans la décomposition des solutions solides FeO.MnO est analogue à celle que nous avons observée dans le système FeO.CoO, pour les fortes teneurs en CoO; son mécanisme sera examiné plus loin en étudiant les réactions de substitution dans la magnétite.

3^o STABILITÉ DES SOLUTIONS SOLIDES FeO.MgO

Comme dans le cas précédent, l'addition de petites quantités de magnésie provoque un accroissement de la stabilité du protoxyde de fer. L'examen aux rayons X d'un mélange FeO.MgO renfermant 10 o/o de magnésie, porté à 800° et

refroidi lentement jusqu'à la température ordinaire ne révèle aucune trace de décomposition.

Lorsque la teneur en magnésie de la solution solide s'accroît, il apparaît irréversiblement une certaine quantité de magnétite, quelle que soit la température à laquelle on opère l'homogénéisation. Cette magnétite est mise en évidence sur les diagrammes de rayons X et par les courbes d'analyse thermomagnétique. La courbe *c* de la figure 18 relative à un mélange $\text{FeO} \cdot \text{MgO}$ renfermant 30 o/o MgO démontre la formation de Fe^3O^4 dont le point de Curie s'abaisse jusqu'à 490° .

Ce déplacement de la température du point de Curie prouve que la magnétite qui prend naissance dans la décomposition des solutions solides $\text{FeO} \cdot \text{MgO}$ subit, du fait de la présence de MgO libre des modifications analogues à celles qu'elle subit en présence de CoO ou MnO .

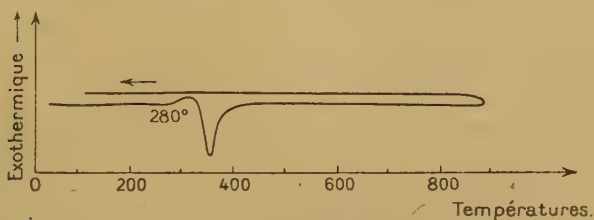


Fig. 19. — Analyse thermique différentielle dans l'azote du mélange $\text{FeO} + 10 \text{ o/o MgO}$.

La courbe d'analyse thermique différentielle (fig. 19) d'un mélange ($\text{FeO} + 10 \text{ o/o MgO}$) montre que cette formation est, dans les conditions, endothermique et irréversible. La réaction endothermique débutant vers 320° est amorcée par le début de décomposition de FeO suivant le processus exothermique normal à 280° . La comparaison avec la courbe relative à FeO pur (fig. 15, courbe *a*, p. 51) résume l'influence exercée par la magnésie sur la stabilité de cet oxyde.

APPENDICE

Afin de nous assurer que les modifications apportées à la stabilité du protoxyde de fer par dissolution de protoxydes isomorphes, correspondaient réellement à une variation de sa tension de dissociation, nous avons entrepris une étude des équilibres auxquels donnent lieu certaines de ces solutions solides, en présence de milieux gazeux oxydants ou réducteurs.

Le dispositif expérimental est celui utilisé par Chaudron, dans lequel la composition du mélange d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique est déterminée par une méthode interférentielle, sans aucun prélèvement de gaz dans l'enceinte ; la circulation des gaz en circuit fermé est assurée par une chute à mercure.

Nos essais ont porté sur la solution solide FeO.MgO , en raison de l'impassibilité de la magnésie vis-à-vis de l'agent réducteur utilisé ; ils montrent que la magnésie exerce sur les équilibres FeO-Fe une double influence :

1° Les équilibres FeO-Fe s'établissent pour des rapports CO^2/CO d'autant plus faibles que la teneur en magnésie, de la solution solide est plus élevée.

C'est ainsi qu'à 720° l'équilibre qui correspondait, pour FeO pur, à une teneur en CO^2 égale à 39 0 0, s'établit pour la solution solide renfermant initialement 21 0 0 MgO , à une teneur en CO^2 voisine de 22 0/0.

2° La pente de la droite représentant la position de l'équilibre aux différentes températures, diminue lorsque la teneur en magnésie est plus élevée ; elle est pratiquement nulle pour la solution solide à 21 0 0 MgO .

L'accroissement de stabilité de FeO , que nous avons déduit de l'examen à la température ordinaire des solutions solides FeO.MgO trempées, correspond donc à une diminution réelle de la tension de dissociation du protoxyde de fer. L'addition de magnésie a pour effet d'accroître son domaine de stabilité, et de repousser au-dessous de 570° la température du point triple d'équilibre entre le fer, le protoxyde de fer et la magnétite.

CHAPITRE V

ÉTUDE DES RÉACTIONS DE SUBSTITUTION DANS LA MAGNÉTITE

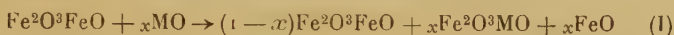
L'étude de la décomposition des solutions solides entre le protoxyde de fer et les protoxydes de nickel ou de manganèse, nous a montré qu'elles pouvaient donner naissance, dans certaines conditions, à de la magnétite douée d'un point de Curie anormalement bas. Supposant que cette modification des propriétés de Fe^3O^4 devait être attribuée à l'influence de l'oxyde associé à FeO dans la solution solide initiale, nous avons cherché à en élucider le mécanisme.

Les modifications apportées à la structure et aux propriétés magnétiques de Fe^3O^4 sous l'influence de quantités croissantes de protoxyde, pouvaient résulter de la formation d'une solution solide par simple dissolution de MO dans Fe^3O^4 , ou être dues, au contraire, à un phénomène secondaire. En dépit de la variation régulière des propriétés dans un vaste domaine de concentrations, la profonde dissemblance de structure des deux oxydes, rendait peu vraisemblable l'existence d'une zone étendue de miscibilité.

Une étude systématique (27) faite avec un certain nombre de protoxydes isomorphes de FeO et de paramètres voisins, a montré que sous l'influence de quantités croissantes d'oxyde MO , *le paramètre cristallin et la température du point de Curie de la magnétite évoluent de manière à se rapprocher des valeurs spécifiques du ferrite correspondant*. Ces valeurs sont même atteintes avec les oxydes les plus voisins de FeO . Les quelques exceptions constatées, ne sont qu'appar-

rentes car nous avons reconnu qu'elles étaient dues à l'influence perturbatrice de l'excès de protoxyde sur les propriétés du ferrite.

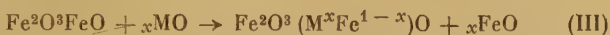
Dans ces conditions, les modifications progressives des propriétés de la magnétite ne sont pas imputables à la formation de solutions solides magnétite-protoxyde mais à celle de solutions solides magnétite-ferrite. L'apparition du ferrite résulte de l'existence d'une véritable réaction de substitution qu'on peut schématiser par l'équation suivante :



vient ensuite la dissolution :



Ces deux opérations sont en réalité simultanées et l'on a la réaction globale :

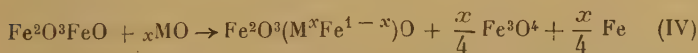


Il apparaît ainsi une magnétite substituée ⁽¹⁾ dont la composition est intermédiaire entre la magnétite et le ferrite ; elle se rapproche d'autant plus de ce dernier, que la quantité de protoxyde ajoutée est plus importante.

Le protoxyde de fer libéré se comporte de façon différente suivant la température à laquelle a été faite la réaction.

Aux températures élevées, il reste stable et forme avec l'excès de protoxyde d'addition une solution solide identifiable aux rayons X et à l'analyse thermomagnétique après trempe.

Aux températures correspondant à son domaine d'instabilité, il se décompose en donnant naissance à du fer et à de la magnétite. La réaction globale de substitution devient alors la suivante :



(¹) Nous avons également proposé pour ces solutions solides le nom de ferrites mixtes.

On doit noter que, se trouvant en présence d'oxydes étrangers, le protoxyde de fer peut avoir sa stabilité modifiée.

Pour apprécier le terme de la substitution, il est nécessaire de connaître au préalable la variation des propriétés (paramètre cristallin et température du point de Curie), dans les solutions solides que la magnétite forme avec les différents ferrites ; c'est pourquoi nous avons fait précéder l'étude de chaque réaction de substitution, de l'étude du système Fe^3O^4 — $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{MO}$ correspondant.

Dans l'exposé qui va suivre, nous distinguerons les cas où la substitution est totale de ceux où elle n'est que partielle et même inexistante. Nous étudierons dans un dernier paragraphe, l'oxydation de quelques magnétites substituées qui donnent naissance à des solutions solides stables du sesquioxyde cubique de fer.

1. — Protoxydes donnant lieu à une substitution complète.

A cette catégorie appartiennent les protoxydes de cobalt, de nickel et de magnésium dont les paramètres sont très voisins de celui du protoxyde de fer.

Ces oxydes sont préparés par calcination des carbonates à 800° dans un courant d'azote. Les ferrites sont obtenus par précipitation d'un mélange de sels et calcination à 800° sous vide ; seul le ferrite de manganèse a nécessité une méthode de préparation différente en raison de sa facile oxydation en milieu humide.

1° PROTOXYDE DE COBALT

a) *Etude du système* $\text{Fe}^2\text{O}^3(\text{FeO.CoO})$. — Les mélanges, en proportions convenables sont broyés au mortier d'agate, placés dans une ampoule de silice et dégazés vers 300° , sous un vide de l'ordre du millièème de millimètre de mercure.

L'ampoule est scellée et portée à 800° dans un four électrique à résistance muni d'un régulateur de température. Nous avons reconnu qu'un recuit de 24 heures était suffisant pour obtenir l'homogénéité de la phase solide, pourvu que celle-ci soit suffisamment divisée (tamis 250). L'emploi de températures plus élevées aurait pu rendre l'homogénéisation plus facile, mais au delà de 900° la silice devient légèrement perméable à l'air et il se produit à la longue une altération de l'oxyde, qui se trouve directement en contact avec les parois de l'ampoule scellée.

Les solutions solides ainsi préparées ont été examinées aux rayons X et à l'analyse thermomagnétique. Ces deux méthodes révèlent l'existence d'une seule phase de composition variable et de propriétés intermédiaires entre celles de la magnétite et celles du ferrite de cobalt (tableau I, fig. 20).

TABLEAU I

*Points de Curie (θ_c) et paramètres (a)
des magnétites substituées.*

Composition de la magnétite substituée Fe ² O ³ .MO o/o	Cobalt		Nickel		Magné- sium		Manga- nèse	Cuivre
	θ_c°	$a \text{ \AA}$	θ_c°	$a \text{ \AA}$	θ_c°	$a \text{ \AA}$	θ_c°	θ_c°
0	570	8,38	570	8,38	570	8,38	570	570
10					555			570
20								
25	555	8,375					400	560
30								550
40			575	8,36				
50	540	8,37					260	
60			580	8,35	530	8,37		420
70								445
75	530	8,36			490		140	
85							220	460
90							430	320
95							375	
100	520	8,355	595	8,34	315	8,37	520	480

La variation du paramètre cristallin et du point de Curie est régulière d'une extrémité à l'autre du diagramme dans les limites de l'approximation des mesures. Comme le laissait prévoir l'identité des structures et la proximité des paramètres, la miscibilité de ces deux oxydes est totale.

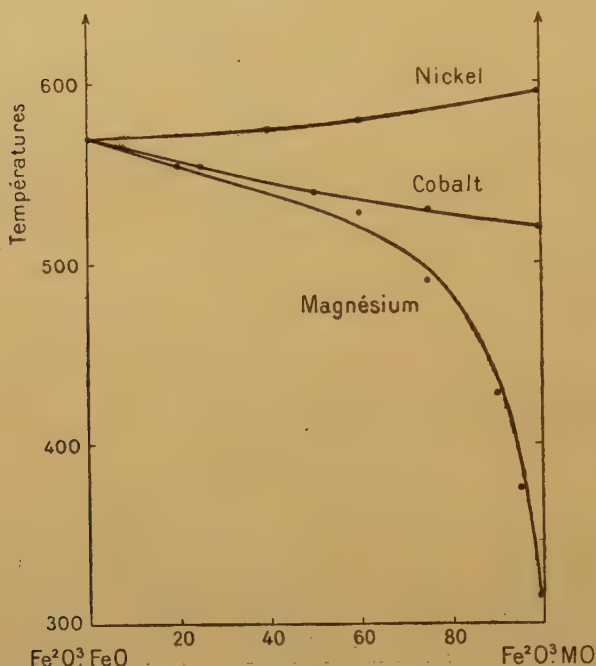


Fig. 20. — Diagramme des points de Curie dans les systèmes $\text{Fe}^2\text{O}^3(\text{FeO.MO})$ où la miscibilité est totale.

Remarque : Ces mesures ont été faites avec les chambres de diffraction de petit diamètre qui permettent de déterminer l'arête du cube élémentaire de la magnétite avec une incertitude de l'ordre du centième d'Å.

Nous avons mesuré par la méthode des diagrammes en retour les paramètres des composés définis aux extrémités du diagramme :

b) *Etude de la substitution.* — Afin de mettre en évidence la réaction de substitution de CoO à FeO dans la magnétite, nous avons recuit de la magnétite en présence de quantités croissantes de protoxyde de cobalt dans les conditions décrites plus haut.

L'examen aux rayons X et à l'analyse thermomagnétique (tableau II, fig. 21) révèle :

1° Une légère décroissance du paramètre cristallin (a) jusqu'à la valeur limite $8,35 \text{ \AA}$ atteinte pour une teneur du mélange en CoO de l'ordre de 20 o/o.

2° Un abaissement de la température du point de Curie (θ_c) de 570° à 520° . Cette dernière température est atteinte pour une teneur en CoO de l'ordre de 30 o/o.

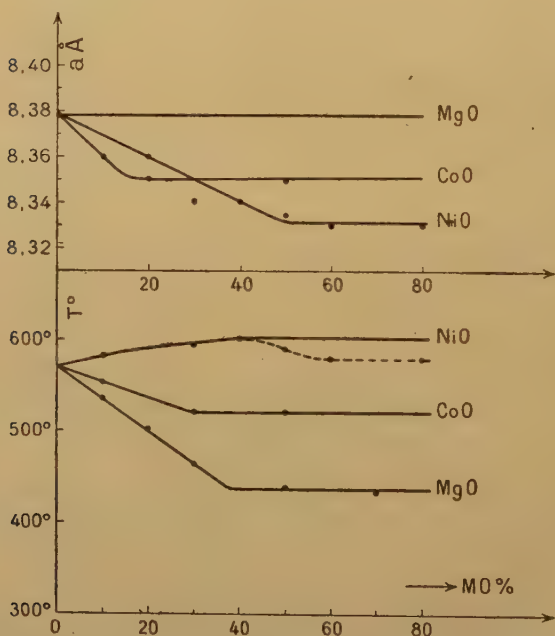


Fig. 21. — Variation du point de Curie et du paramètre de Fe_3O_4 par substitution d'ions bivalents (Ni, Co, Mg).

Ces valeurs limites de θ_c et a sont précisément les valeurs caractéristiques du ferrite de cobalt. On doit donc admettre que CoO s'est progressivement substitué à FeO dans la magnétite suivant la réaction (III) pour aboutir finalement au ferrite.

Le protoxyde de fer libéré doit pouvoir être mis en évidence à l'analyse thermomagnétique par son anomalie de décomposition sur les produits trempés. C'est ce qu'on observe, mais uniquement lorsque le recuit et la trempe ont été effectués à une température de l'ordre de 900° . En effet aux températures inférieures, FeO est instable en présence de protoxyde de cobalt, et n'apparaît pas dans les états trempés (voir chapitre IV, p. 52).

2° PROTOXYDE DE NICKEL

a) *Etude du système $\text{Fe}^2\text{O}^3(\text{FeO.NiO})$.* — De même que dans les ferrites mixtes $\text{Fe}^2\text{O}^3(\text{FeO.CoO})$ on observe dans le système $\text{Fe}^2\text{O}^3(\text{FeO.NiO})$ une variation continue des propriétés d'un oxyde à l'autre (tableau I, fig. 20).

La courbe des points de Curie est régulière et présente une légère convexité vers les basses températures.

b) *Etude de la substitution.* — Sous l'influence de quantités croissantes de NiO , le point de Curie de Fe^3O^4 s'élève jusqu'à la température limite de 600° (fig. 21, tableau II) et le paramètre cristallin passe de 8,38 à 8,33 Å. Ces valeurs extrêmes sont voisines des valeurs caractéristiques attribuées au ferrite de nickel. Nos déterminations, en accord avec les résultats de Passerini (28), nous ont donné en effet pour $\text{Fe}^2\text{O}^3.\text{NiO}$ les valeurs :

$$\theta_c = 595^\circ \qquad a = 8,34 \text{ Å}$$

L'abaissement du point de Curie de 600° à 580° que l'on observe pour les teneurs en NiO supérieures à 40 o/o doit être attribué à la dissolution de l'excès de NiO dans le ferrite de nickel formé par substitution ; la formation de cette

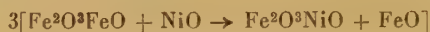
solution solide s'accompagne d'un abaissement du point de Curie du ferrite de nickel de 15 à 20°.

Le protoxyde de fer libéré par la réaction n'a jamais été mis en évidence, par contre l'analyse thermomagnétique a révélé la présence de nickel, identifié par son point de Curie à 350°.

Cette constatation est en accord avec les résultats exposés au chapitre IV d'après lesquels NiO est réduit par FeO. vers 800° suivant la réaction :



La réaction de substitution doit alors s'écrire dans ce cas particulier :



3° MAGNÉSIE

a) *Etude du système* $\text{Fe}^2\text{O}^3(\text{FeO.MgO})$. — La température du point de Curie s'abaisse graduellement et sans discontinuité de 570° (Point de Curie de Fe^3O^4) à 315° (Point de Curie de $\text{Fe}^2\text{O}^3.\text{MgO}$) en fonction de la teneur en ferrite de magnésium.

La courbe représentative de cette variation en fonction de la teneur (fig. 20) présente une allure parabolique avec concavité tournée vers les basses températures; il en résulte que l'influence de $\text{Fe}^2\text{O}^3.\text{MgO}$ sur Fe^3O^4 est au point de vue magnétique à peine sensible pour les faibles teneurs tandis que des traces de magnétite peuvent, par dissolution dans $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{MgO}$, élever son point de Curie de plusieurs dizaines de degrés.

En raison des valeurs extrêmement voisines des paramètres cristallins de leurs termes extrêmes, la formation de ces solutions solides ne s'accompagne que de très faibles

modifications de structure. En dépit de cette similitude quasi parfaite des motifs cristallins, leur homogénéisation est assez laborieuse, surtout dans les régions médianes du diagramme. Alors que les magnétites substituées au cobalt et au nickel se forment déjà facilement à 650°, il est nécessaire de recuire ici à 800° pendant plus de 24 heures pour obtenir la variation parabolique de l'aimantation en fonction de la température qui, comme l'a montré Michel (29), est l'indice d'un état cristallin parfaitement ordonné.

Cette constatation doit être reliée à la cristallisation difficile du ferrite de magnésium pur. C'est seulement en effet par un recuit prolongé à 1000°, que l'on peut obtenir des spectres de diffraction suffisamment nets pour donner lieu à une mesure valable du paramètre. On doit noter qu'il n'est pas nécessaire de le soumettre à un traitement thermique aussi poussé, pour obtenir des courbes d'aimantation paraboliques.

b) *Etude de la substitution.* — Sous l'influence de la magnésie le point de Curie de la magnétite subit un abaissement notable et atteint la température limite de 430° pour une teneur de l'ordre de 40 o/o MgO dans le mélange (tableau II, fig. 21). L'analyse aux rayons X n'accuse aucune variation du paramètre cristallin au cours de cette transformation. Elle permet tout au plus de constater l'apparition du diagramme caractéristique de la magnésie, dès que la proportion de cet oxyde dépasse 20 o/o du mélange total.

L'analyse aux rayons X n'apportant aucun élément pour apprécier le degré de substitution atteint, il est nécessaire de s'en rapporter aux seules propriétés magnétiques.

La limite atteinte à 430°, par le point de Curie de la magnétite, semblait indiquer que la substitution était incomplète. Il y avait lieu néanmoins de se demander, si la différence observée entre les points de Curie de la solution solide limite et du ferrite de magnésium n'était pas due à l'influence de l'excès de magnésie, en présence duquel se

trouve nécessairement le ferrite de magnésium, lorsqu'on cherche à le préparer par substitution.

Effectivement, nous avons constaté qu'en présence de 50 o/o MgO et après recuit de 15 heures à 800°, le ferrite de magnésium voit son point de Curie s'élever de 385° à 430°.

Comme dans les exemples précédents, le magnésium peut donc se substituer en totalité au fer ferreux dans la magnétite. L'existence d'une solution solide entre le ferrite de magnésium et la magnésie superpose seulement, à la réaction fondamentale de substitution, un phénomène secondaire, qui vient troubler l'abaissement du point de Curie devant en résulter normalement.

L'extrapolation de la partie rectiligne de la courbe montre qu'en l'absence de cette perturbation, la substitution aurait été intégralement réalisée pour une teneur en MgO égale à 78 o/o du mélange total. Cette teneur, bien supérieure à la quantité théoriquement nécessaire, montre que la réaction n'est pas quantitative et qu'un certain excès de magnésie est indispensable pour réaliser une substitution totale. Ceci explique pourquoi dans ce cas on aboutit directement à la solution solide du protoxyde dans le ferrite, tandis que dans le cas du nickel où la réaction est quantitative, on obtient la solution solide en passant intermédiairement par le ferrite.

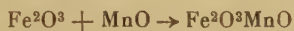
II. — Protoxydes donnant lieu à une substitution incomplète ou nulle.

Les protoxydes de manganèse et de cuivre donnent lieu à une substitution incomplète ; les protoxydes alcalino-terreux ne donnent lieu à aucune substitution.

1° PROTOXYDE DE MANGANÈSE

La substitution par le protoxyde de manganèse est rendue complexe par l'existence d'une anomalie dans les pro-

priétés magnétiques des solutions solides entre la magnétite et le ferrite. On ne peut lui appliquer le mode de préparation par voie humide usité pour les autres ferrites à cause de l'oxydation extrêmement rapide de l'hydrate manganoux en présence d'eau. Nous avons eu recours à la réaction directe :



réalisée sous vide, dans un tube de silice porté à 800°. Si les deux oxydes ont été intimement mélangés on obtient, après 24 heures de recuit, le ferrite pur dont les propriétés sont les suivantes :

Température du point de Curie : 520°;

Paramètre cristallin : 8,52 Å.

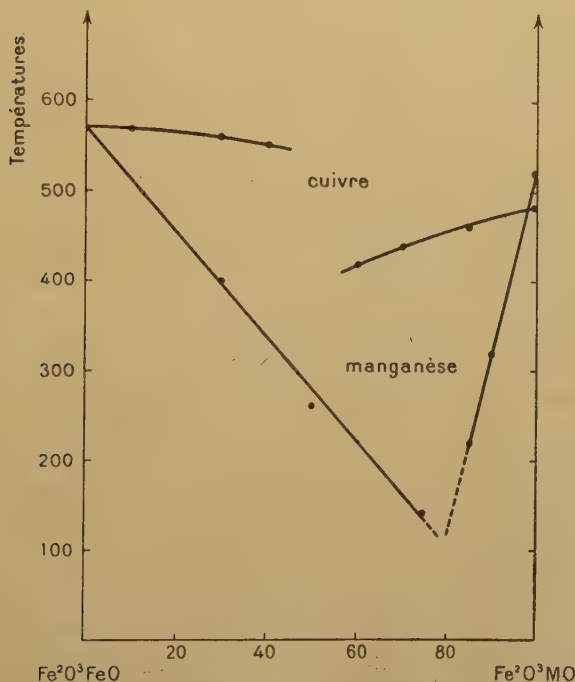


Fig. 22. — Diagramme des points de Curie dans les systèmes $\text{Fe}^2\text{O}^3(\text{FeO.MO})$ où la miscibilité est partielle.

a) *Etude du système $\text{Fe}^2\text{O}_3(\text{FeO.MnO})$.* — Sous l'influence de quantités croissantes de ferrite de manganèse (tableau I et fig. 22).

1° La température du point de Curie de Fe^3O_4 s'abaisse régulièrement jusqu'à 140° ; elle passe alors par un minimum puis s'élève ensuite jusqu'à 520° pour la composition du ferrite pur. Le minimum correspond sensiblement à la composition $\text{Fe}^3\text{O}_4 + 3\text{Fe}^2\text{O}_3\text{MnO}$.

2° Le paramètre cristallin passe progressivement d'une valeur à l'autre sans qu'il soit possible de déceler aucune anomalie en fonction de la teneur.

Si l'on se référait uniquement à l'étude de structure, il semblerait donc qu'il y ait continuité parfaite d'un oxyde à l'autre, mais la présence d'un minimum dans la courbe des points de Curie, rend cette hypothèse peu vraisemblable. L'étude des réactions de substitution va nous renseigner sur la signification exacte de ce minimum.

b) *Etude de la substitution.* — Nous avons étudié les possibilités de substitution comme dans les cas précédents, en faisant agir sur la magnétite des quantités croissantes de protoxyde de manganèse.

On constate que le paramètre s'accroît progressivement jusqu'à la valeur limite $a = 8,52 \text{ \AA}$ qui correspond très sensiblement au paramètre de $\text{Fe}^2\text{O}_3\text{MnO}$ (tableau II et fig. 23).

Quant au point de Curie, il subit un abaissement considérable qui le situe vers 120° lorsque la magnétite se trouve en présence d'un très grand excès de MnO. La courbe n'est d'ailleurs pas régulière et présente deux régions distinctes :

1° Région de 570° à 320° dans laquelle la variation du point de Curie est sensiblement linéaire.

2° Région de 320° à 120° dans laquelle la variation du point de Curie est d'allure parabolique.

Alors que les solutions solides de la première région sont d'une homogénéisation facile, celles de la seconde région

sont beaucoup plus difficiles à obtenir; le recuit doit être poursuivi pendant plusieurs jours à 800° si l'on veut observer les points de Curie les plus bas.

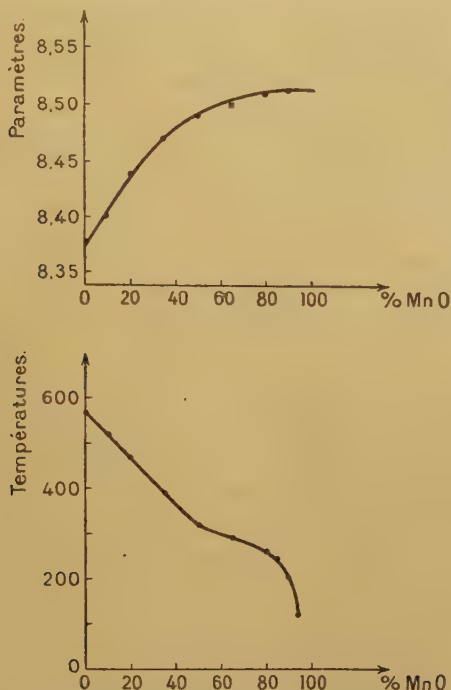


Fig. 23. — Variation du paramètre et du point de Curie de Fe^2O_3 par substitution d'ions Mn.

La substitution conduit donc à une solution solide limite, qui n'est pas le ferrite de manganèse lui-même, puisqu'elle possède un point de Curie à 130° .

Nous avons pensé que cette différence pouvait être attribuée à la présence de l'excès de MnO, comme dans le cas de la substitution par la magnésie, et nous avons ainsi été conduit à étudier la solution solide ($\text{Fe}^2\text{O}_3\text{MnO} + \text{MnO}$).

c) *Etude de la solution solide* ($\text{Fe}^2\text{O}_3\text{MnO} + \text{MnO}$). — Nous avons cherché à obtenir cette solution solide par combi-

naison directe du sesquioxyde de fer avec un excès de protoxyde de manganèse. Les mélanges après recuit dans des ampoules de silice scellées vides d'air sont soumis à l'analyse thermomagnétique. La température du point de Curie du ferrite de manganèse s'abaisse progressivement en présence d'excès croissants de protoxyde; elle atteint 210° pour une teneur en MnO de 60 o/o et 190° pour une teneur de 90 o/o.

Les points de Curie extrêmement bas auxquels on aboutit dans le système $\text{Fe}^3\text{O}^4 + \text{MnO}$ révèlent donc l'existence d'un phénomène qui vient se superposer à la substitution proprement dite; la solution solide limite obtenue est la même, que l'on fasse agir MnO sur Fe^3O^4 ou sur $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{MnO}$, et dans un cas comme dans l'autre sa formation est extrêmement lente.

Il reste alors à expliquer pourquoi cette solution solide particulière douée d'un point de Curie vers 130° - 140° se retrouve dans le diagramme des ferrites mixtes Fe^2O^3 (FeO.MnO), à la composition $3\text{MnO} + \text{FeO}$ (fig. 22).

Il faut admettre que la solution solide à bas point de Curie constitue la véritable limite de substitution des ions Mn aux ions Fe. L'abaissement du point de Curie de $\text{Fe}^2\text{O}^3.\text{MnO}$ jusqu'à ces mêmes valeurs par addition de MnO serait dû à la réduction partielle de $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{MnO}$ par MnO avec formation de magnétites plus ou moins substituées; leur composition pourrait ainsi atteindre celle de la solution solide limite ($\theta_c = 120^{\circ}$) en présence de gros excès de MnO.

2° PROTOXYDE DE CUIVRE

a) *Etude du système* $\text{Fe}^2\text{O}^3(\text{FeO.CuO})$. — Bien que le ferrite de cuivre possède une structure cristalline identique à celle de la magnétite et que son paramètre cristallin en soit très voisin ($a = 8,44 \text{ \AA}$), il ne semble pas qu'il lui soit relié par un domaine de cristaux mixtes continu.

La température des points de Curie s'abaisse progressive-

ment aussi bien du côté du ferrite de cuivre ($\theta_c = 580^\circ$) que du côté de la magnétite ($\theta_c = 570^\circ$) (tableau I, fig. 22).

L'allure des courbes au voisinage des axes, est analogue à ce qu'on observait avec le ferrite de manganèse mais ici les deux branches descendantes ne se raccordent pas. Ceci conduit à distinguer deux solutions solides, l'une du type Fe^3O^4 et l'autre du type $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{CuO}$. Toutefois, il est impossible de faire une distinction autre que celle des propriétés magnétiques entre ces deux types; leurs structures apparaissent comme identiques et la différence paramétrique de leurs termes extrêmes est trop faible pour qu'on puisse espérer déceler une anomalie quelconque de structure par la méthode habituelle d'analyse aux rayons X.

b) *Etude de la substitution.* — Il était intéressant de savoir si dans ce cas, la substitution était possible et dans l'affirmative, d'en connaître la limite. CuO provoque un abaissement du point de Curie de Fe^3O^4 de 575° à 550° . Il réalise donc une substitution progressive dans la magnétite avec formation de la série de solutions solides du type Fe^3O^4 jusqu'à la solution solide limite ($\theta_c = 550^\circ$). Il est impossible de passer par substitution au type à points de Curie inférieurs à 500° .

La discontinuité des propriétés magnétiques correspond donc bien à une réalité structurale puisqu'elle constitue en même temps la limite des réactions de substitution.

3° PROTOXYDES NE DONNANT LIEU A AUCUNE SUBSTITUTION

Les essais de substitution effectués avec la chaux, la strontiane et la baryte n'ont donné aucun résultat. La température du point de Curie de la magnétite n'est pas modifiée par recuit prolongé sous vide en présence des protoxydes alcalino-terreux. La moindre substitution devrait cependant être signalée dans le cas de BaO et SrO par le déplacement du point de Curie de la magnétite, puisque les ferrites corres-

pondants sont ferromagnétiques et possèdent respectivement leur point de Curie à 445° et 480° (30).

Cette indifférence de protoxydes alcalino-terreux vis-à-vis de la magnétite constitue une justification excellente du mécanisme de substitution que nous avons décrit. Les études relatives aux ferrites des métaux alcalino-terreux ont montré en effet qu'ils ne possédaient pas la structure des spinelles : $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{BaO}$ et $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{SrO}$ appartiennent au système hexagonal, quant à $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{CaO}$, il existe sous deux formes allotropiques dont aucune n'est cubique. Par suite il n'existe pas entre ces ferrites et la magnétite, un domaine continu de solutions solides de substitution.

Comme le remplacement progressif des ions ferreux par d'autres ions métalliques bivalents dans la magnétite, suppose avant tout l'existence totale ou partielle d'un tel domaine, il apparaît de toute évidence qu'aucune substitution ne peut être envisagée pour les oxydes des métaux alcalino-terreux.

Nous avons vu que l'expérience confirmait cette manière de voir.

III. — Oxydation des magnétites substituées.

L'étude (31) de l'oxydation des magnétites substituées a été faite sur deux séries de solutions solides : le système $\text{Fe}^2\text{O}^3(\text{FeO}.\text{MgO})$ et le système $\text{Fe}^2\text{O}^3(\text{FeO}.\text{MnO})$.

En raison des faibles variations de paramètre qui accompagnent l'oxydation et en raison de la complexité des structures, l'analyse aux rayons X ne nous a apporté que peu de renseignements sur cette question, et la majeure partie des résultats a été obtenue par l'analyse thermomagnétique. Afin de suivre, sur des cycles poussés jusqu'à des températures de plus en plus élevées les différentes phases de l'oxydation, celle-ci était faite dans l'analyseur thermomagnétique lui-même.

1° OXYDATION DES MAGNÉTITES SUBSTITUÉES AU MAGNÉSIUM

L'oxydation d'une magnétite substituée au magnésium dans laquelle le rapport $\frac{\text{FeO}}{\text{MgO}}$ est égal à 4, a été suivie à l'analyse thermomagnétique. Au chauffage on observe à 550° le point de Curie de la magnétite substituée; au refroidissement la magnétite substituée s'étant oxydée à haute température, on obtient un point de Curie à 610°. Si l'on porte ce produit à 800° dans un nouveau cycle, le point de Curie s'abaisse à 400°; ce dernier état est stable et ne peut être modifié par chauffage. Lorsque l'on examine des produits dans le rapport $\frac{\text{FeO}}{\text{MgO}}$ à une valeur différente, on observe un déplacement des deux premiers points de Curie mais le troisième resté invariable.

Ces différents aspects des courbes thermomagnétiques correspondent aux phénomènes suivants :

a) Dans le premier cycle, l'oxydation donne naissance à du sesquioxyde de fer cubique dont le point de Curie (normalement à 675°) est abaissé par la dissolution du magnésium contenu dans la magnétite substituée initiale.

b) Dans le second cycle, un chauffage plus énergique provoque la transformation du sesquioxyde cubique instable en sesquioxyde rhomboédrique. Le magnésium passe à l'état de ferrite de magnésium et comme on se trouve en présence d'une grande quantité de Fe^2O^3 on observe à 400° le point de Curie caractéristique (1) de la solution solide limite de Fe^2O^3 dans $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{MgO}$.

Nous avons porté ces résultats dans le diagramme de la figure 24 en fonction de la composition de la magnétite substituée initiale; le point de Curie des sesquioxydes cubiques substitués s'abaisse jusqu'à 520°, lorsque le rapport $\frac{\text{FeO}}{\text{MgO}}$ devient égal à 2/3. Si l'on rapproche cette courbe de la courbe

des points de Curie des magnétites substituées primitives on voit que l'oxydation provoque aux faibles teneurs une élévation de la température du point de Curie et aux teneurs élevées une diminution ; lorsque les deux courbes se coupent l'oxydation ne s'accompagne d'aucun déplacement du point de Curie.

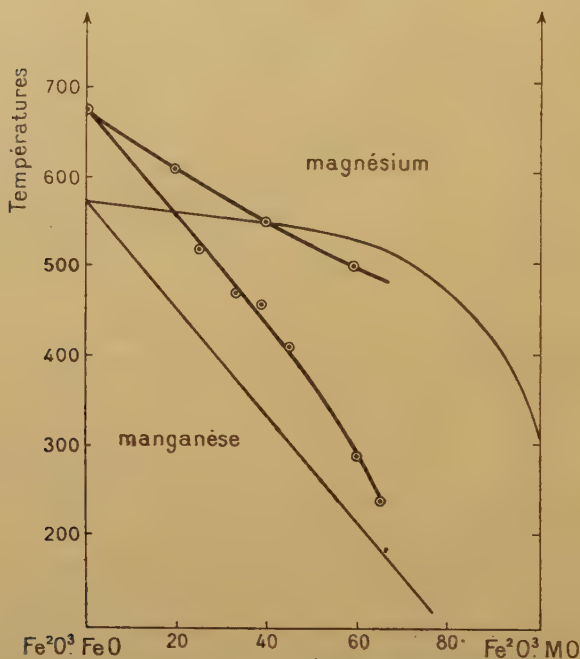


Fig 24. — Points de Curie des sesquioxides cubiques substitués (—) provenant de l'oxydation de magnétites substituées (—).

L'introduction d'atomes de magnésium dans le réseau de Fe^2O^3 cubique agit non seulement sur ses propriétés magnétiques mais encore sur sa stabilité.

La stabilité croît en fonction de la teneur en magnésium, et alors que Fe^2O^3 cubique pur se transforme en la variété rhomboédrique dès 350° , il peut lorsque la substitution atteint $1/3$ être porté à 650° sans subir de transformation appréciable.

Par contre l'oxydation devient de plus en plus difficile, au fur et à mesure que croît la teneur en magnésium. Aux faibles teneurs elle est rapide dès 500° mais lorsque le rapport $\frac{\text{FeO}}{\text{MgO}}$ dépasse 2/3, la température à laquelle on doit porter le ferrite mixte pour l'oxyder, devient supérieure à la température de décomposition du sesquioxyde cubique auquel il donnerait naissance. Ce dernier n'apparaît donc pas et l'on passe directement de la magnétite substituée au ferrite de magnésium.

2° OXYDATION DES MAGNÉTITES SUBSTITUÉES AU MANGANÈSE

Les courbes d'analyse thermomagnétique obtenues par oxydation des magnétites substituées au manganèse sont analogues aux courbes obtenues avec le magnésium, mais dans ce cas l'oxydation provoque toujours une élévation du point de Curie. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

Composition de la magnétite substituée initiale : $\text{Fe}^2\text{O}^3.\text{MnO}$ o/o dans le mélange	Point de Curie de la magnétite substituée	Point de Curie du sesquioxyde de fer cubique
10	520°	515°
25	425°	520°
33	375°	470°
39	350°	460°
45	315°	410°
60	230°	290°
65	200°	240°

La courbe de variation du point de Curie du sesquioxyde cubique, en fonction de la composition de la magnétite substituée initiale (fig. 24) ne dépasse pas 520° ; pour les faibles teneurs on observe toujours après oxydation le point de Curie à 520°. L'explication en est la suivante.

Lorsque la teneur en manganèse est faible, le sesquioxyde cubique qui devrait se former n'est pas stable, et l'oxydation de la magnétite substituée donne naissance à du ferrite de manganèse, dont le point de Curie se trouve à 520°. Pour des teneurs plus élevées la stabilisation intervient et le point de Curie s'abaisse progressivement.

Exception faite pour cette anomalie initiale, l'oxydation des magnétites substituées au manganèse a lieu suivant un mécanisme analogue à celui de l'oxydation de la magnétite pure, car l'extrapolation de la courbe des points de Curie conduit au point de Curie du sesquioxyde de fer cubique pur.

L'oxydation est toujours facile mais lorsque le rapport $\frac{\text{FeO}}{\text{MnO}}$ devient inférieur à 1 elle provoque des réactions secondaires avec formation de MnO^2 ; l'étude des produits d'oxydation n'a plus aucun rapport avec le sesquioxyde cubique.

3° NATURE DES SOLUTIONS SOLIDES DU SESQUIOXYDE CUBIQUE.

Les variations de point de Curie qui affectent le sesquioxyde cubique provenant de l'oxydation des ferrites mixtes et sa stabilisation simultanée, doivent être attribuées à la formation de solutions solides entre le sesquioxyde cubique et le ferrite. Michel (32) a constaté l'existence de ces solutions solides avec les ferrites de potassium et de sodium; il a mis à profit leur relative stabilité pour déterminer par extrapolation le point de Curie du sesquioxyde cubique pur.

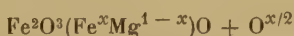
Nos expériences montrent que le sesquioxyde cubique absorbe avec une facilité encore plus grande les ferrites de métaux bivalents en donnant naissance à des phases de composition variable, et possédant la structure cristalline des spinelles.

Le processus par lequel nous obtenons ces phases permet, de plus, de préciser le mode de répartition des différents ions dans leur réseau.

Les magnétites substituées initiales résultent comme nous l'avons montré d'une simple substitution d'ions Mg^{++} ou Mn^{++} aux ions ferreux ; les faibles variations de paramètres qui accompagnent leur oxydation conduisent à attribuer aux sesquioxydes cubiques complexes, auxquels elles donnent naissance, un mode de répartition analogue, en ce qui concerne les ions métalliques bivalents. L'oxydation d'une magnétite substituée au magnésium donne donc naissance à du sesquioxyde de fer cubique, dans lequel une partie des ions Fe sont remplacés par des ions Mg. Comme le sesquioxyde cubique pur résulte de l'insertion d'atomes d'oxygène dans le réseau de la magnétite (12), on peut déduire la structure des sesquioxydes cubiques substitués, de celle de la magnétite, par une double opération :

- a) Substitution partielle des ions Mg^{++} aux ions Fe^{++} .
- b) Insertion d'oxygène dans les intervalles du réseau.

La quantité d'oxygène qui peut être fixée dans l'opération b, dépend du nombre d'ions ferreux qui subsistent après la substitution ; maximum avec Fe^3O^4 à raison de 1 atome d'oxygène pour 2 molécules Fe^3O^4 , elle est nulle avec Fe^2O^3MgO où la substitution est complète. Dans ces conditions la formule développée d'un sesquioxyde cubique substitué au magnésium est de la forme :



dans laquelle le terme entre crochets représente la solution solide de substitution, et le terme additif l'insertion d'oxygène.

IV. — Conclusions.

L'étude expérimentale des réactions de substitution dans la magnétite, a montré que le fer ferreux contenu dans cet oxyde pouvait être remplacé en tout ou en partie par cer-

tains métaux bivalents sous l'influence de leur protoxyde. Nous avons vu que la substitution était totale avec le cobalt, le nickel et le magnésium, partielle avec le cuivre et le manganèse, nulle avec le baryum, le calcium et le strontium.

On ne peut invoquer pour expliquer ces différences, l'influence des propriétés chimiques, puisqu'un métal très oxydable comme le magnésium se comporte ici de façon analogue au nickel, et ne présente par ailleurs aucune analogie avec le calcium. Par contre, l'influence de la structure cristalline du ferrite⁽¹⁾, conditionnée elle-même par le rayon ionique du métal bivalent substituant, apparaît avec évidence.

Métal bivalent	Numéro atomique du métal bivalent	Rayon ionique $N = 6$	Paramètre du protoxyde	Paramètre du ferrite
Nickel	28	0,78	4,17	8,34
Magnésium . .	12	0,78	4,20	8,377
Cobalt	27	0,82	4,25	8,353
Fer	26	0,83	4,28	8,373
Cuivre	29	—	—	8,44
Manganèse . .	25	0,91	4,41	8,52
Calcium	20	1,06	4,80	—
Strontium . . .	38	1,27	5,15	—
Baryum	56	1,43	5,53	—

L'examen du tableau ci-dessus montre que les métaux qui donnent lieu à une substitution complète sont ceux dont les rayons ioniques sont inférieurs à celui du fer bivalent ($R_{Fe^{++}} = 0,83$). La substitution n'est que partielle pour ceux dont le rayon ionique est légèrement supérieur à celui du fer ferreux ; elle est nulle avec les métaux alcalino-terreux dont le rayon est notablement plus grand ($R > 1 \text{ Å}$).

(1) Ces résultats doivent être rapprochés des conclusions de BARTH et POSNJACK, *Z. Krist.*, 82 (1932) 325, relatives à l'existence de deux types de spinelles caractérisés par une répartition différente des cations.

Le processus de ces réactions est donc influencé autant par la structure du réseau que par les propriétés chimiques spécifiques des ions qui le constituent.

Ces résultats mettent, d'autre part, en évidence la mobilité relativement grande des ions bivalents métalliques, aussi bien dans la magnétite que dans les ferrites. On pouvait se demander si ce caractère est particulier aux ions ferreux, ou s'il doit au contraire être étendu aux ions ferriques. Nous avons cherché dans ce but à substituer le chrome au fer trivalent en faisant agir $\text{Cr}^{2+}\text{O}^{3-}$ sur $\text{Fe}^{3+}\text{O}^{4-}$, mais en dépit de la proximité des rayons ioniques de ces deux métaux

$$(R_{\text{Fe}^{+++}} = 0,67 \text{ \AA} ; R_{\text{Cr}^{+++}} = 0,64 \text{ \AA}),$$

aucun indice de substitution n'a pu être décelé.

Il ne semble donc pas que la mobilité des cations bivalents de la magnétite et des ferrites, puisse être étendue aux ions trivalents de ces oxydes. Ce caractère semble spécifique de la structure même du spinelle, et conduit à admettre que, dans ce type cristallin, les ions métalliques bivalents sont liés au réseau d'une manière beaucoup moins rigide que les ions trivalents.

L'ensemble de ces résultats permet de distinguer dans le réseau cristallin des spinelles, deux éléments :

1° d'une part un réseau électronégatif formé par les atomes d'oxygène disposés en chaînes, qui constituent l'armature stable de l'édifice cristallin ;

2° d'autre part l'ensemble des ions positifs qui assurent la neutralité électrostatique de l'ensemble, parmi lesquels les ions bivalents peuvent se substituer les uns aux autres, sans apporter de modifications profondes au type cristallin.

Nous sommes ainsi conduit à introduire dans l'étude des spinelles une conception, qui s'est révélée particulièrement féconde lorsque Bragg (33) a cherché à établir une systématique des silicates, et qui a permis à Mauguin (34) de résoudre le problème des micas.

RÉSUMÉ

1° Les variations du paramètre cristallin du protoxyde de fer dans son domaine de stabilité résultent de la formation d'une solution solide de fer, dont la concentration limite s'accroît de 2 à 5 o/o lorsque la température passe de 600° à 1 000°. Aucune solubilité de la magnétite ne peut être décelée par l'analyse aux rayons X.

En observant des conditions rigoureuses de réduction et de trempe, on obtient du protoxyde de fer extrêmement pur, dont le coefficient d'aimantation ($x = 110.10^{-6}$ C. G. S.) est de beaucoup inférieur à toutes les valeurs enregistrées dans les travaux antérieurs.

Ces résultats infirment la théorie émise par Schenck, suivant laquelle le protoxyde de fer correspondant à la formule théorique ne pourrait exister qu'aux températures très élevées.

2° La décomposition du protoxyde de fer dans sa zone de métastabilité, peut être représentée par une loi de vitesse du type classique à certaines températures, mais elle est rendue plus complexe que ne le laissait prévoir l'équation élémentaire, par suite de la dissolution passagère du fer dans l'oxyde restant; ce phénomène secondaire tend à disparaître lorsqu'on se rapproche de 570°.

La phase qui prend naissance intermédiairement, renferme un atome de fer supplémentaire disposé en insertion dans chaque motif cristallin (${}_4\text{FeO}$); elle est douée d'une stabilité supérieure à celle de l'oxyde initial.

3° Les oxydes CoO et NiO forment avec FeO des solutions solides de substitution, moins stables que FeO, dont la décomposition exothermique a lieu aux basses températures suivant l'équation :



Cette réaction devient réversible à des températures variables en fonction de la teneur en oxyde d'addition.

Les solutions solides avec les oxydes MnO et MgO sont au contraire plus stables que FeO ; elles se trouvent toujours associées à une certaine quantité de magnétite, modifiée par la présence de l'oxyde d'addition et dont la formation est endothermique et irréversible.

L'étude sommaire des équilibres de réduction avec les solutions solides FeO.MgO montre que les modifications de stabilité de ces phases, résultent bien d'une variation continue de leur tension de dissociation, en fonction de la composition.

4° Les ions ferreux peuvent être remplacés dans le réseau de la magnétite par d'autres ions métalliques bivalents suivant une réaction de la forme :



La substitution est complète ou partielle, suivant que le rayon ionique du métal substitué, est voisin ou non de celui du fer bivalent. Lorsqu'elle n'est que partielle, elle donne naissance à des systèmes de solutions solides intermédiaires entre la magnétite et les ferrites, auxquelles nous avons réservé le nom de « magnétites substituées ».

L'oxydation des magnétites substituées, conduit à la variété cubique du sesquioxyde de fer, rendue stable par la présence de l'élément étranger, ce qui permet de définir avec certitude la structure des solutions solides de cet oxyde.

Ces réactions de substitution, qui ne s'accompagnent d'aucun changement du type cristallin, mettent en évidence la mobilité particulière des ions bivalents et la grande stabilité du réseau d'oxygène, dans la magnétite. Elles confirment, au terme de notre travail, l'influence primordiale exercée par les facteurs liés à la structure cristalline, sur l'évolution des réactions dans l'état solide.

BIBLIOGRAPHIE

1. FORESTIER (H.). — *Thèse Paris* (1928); *Ann. de Chim.* [10], **9** (1928), 57.
2. VAN ARKEL (A.). — *Z. Kristallographie*, **27** (1927), 25; **67** (1928), 235.
3. SACHS (G.) et WEERTS. — *Z. Physik.*, **60** (1930), 481.
4. WEERTS (J.). — *Z. Metallkunde*, **24** (1932), 138.
5. STRAUMANIS (M.) et JEVINS. — *Z. Physik.*, **94** (1935), 184; **98** (1935), 461.
6. BARTH (T. F.) et LUNDE. — *Z. Phys. Chem.*, **126** (1927), 417.
7. DE BROGLIE (M.). — *Les Rayons X*. Conf Rapp. de Phys. Paris (1922), 92.
8. FAIVRE (R.) et MICHEL. — *C. R. Ac. Sc.*, **207** (1938), 159.
9. LACOMBE (P.) et CHAUDRON. — *C. R. Ac. Sc.*, **207** (1938), 860.
10. WOOD. — *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 2 (1935), 1248.
11. PORTEVIN (A.), CHAUDRON et MOREAU. — *C. R. Ac. Sc.*, **204** (1937), 1252.
12. MICHEL (A.). — *Thèse Paris* (1937), 62; *Ann. de Chim.* [11], **8** (1937), 317.
13. CHAUDRON (G.). — *Ann. de Chim.* [9], **16** (1921), 276; *C. R. Ac. Sc.*, **172** (1921), 152.
14. WYCKOFF (R.) et CRITTENDEN. — *J. Am. Soc.*, **47** (1925), 2877.
15. GRÖBLER (H.) et OBERHOFFER. — *Stahl Eisen.*, **47** (1927), 1987.
16. SCHENCK (R.) et DINGMAN. — *Z. Anorg. Chem.*, **166** (1927), 113 et **182** (1929), 97.
17. ANDERSON (C. T.). — *C. A.* (1929), 1219. — JETTE (E. R.) et FOOTE, *J. Chem. Phys.*, **1** (1933), 29 et — *Am. Inst. Mining. Met. Eng.*, contr. 7 c. (1933).
18. HÄGG (G.). — *Z. Phys. Chem. B.*, **29** (1935), 95.
19. MOISSAN (H.). — *C. R. Ac. Sc.*, **84** (1877), 1296.
20. BÉNARD (J.). — *C. R. Ac. Sc.*, **205** (1938), 912.
21. CHAUDRON (G.) et FORESTIER. — *C. R. Ac. Sc.*, **178** (1924), 2173.
22. WÖHLER (L.) et GUNTHER. — *Z. Elektrochemie*, **29** (1923), 282.

23. NOWOTNY et HALLA. — *Z. Anorg. Chem.*, **230** (1936), 95.
 24. BÉNARD (J.) et CHAUDRON. — *C. R. Ac. Sc.*, **202** (1936), 1336.
 25. HUGGETT (J.). — *Thèse Paris* (1928); *Ann. de Chim.* [10], **11** (1929), 447.
 26. BÉNARD (J.). — *C. R. Ac. Sc.*, **203** (1936), 1356.
 27. BÉNARD (J.) et CHAUDRON. — *C. R. Ac. Sc.*, **204** (1937), 1191.
 28. PASSERINI (L.). — *Atti. Acad. Lincei* [6], **9** (1929), 341.
 29. MICHEL (A.). — *C. R. Ac. Sc.*, **200** (1935), 2171.
 30. FORESTIER (H.). — *C. R. Ac. Sc.*, **192** (1931), 843.
 31. BÉNARD (J.) et CHAUDRON. — *C. R. Ac. Sc.*, **207** (1938), 1410.
 32. MICHEL (A.). — *C. R. Ac. Sc.*, **201** (1935), 1191.
 33. BRAGG (W. L.). — *Royal. Inst. Proc.* (1927), 121.
 34. MAUGUIN (Ch.). — *C. R. Ac. Sc.*, **186** (1928), 879.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Influence de la polarisation des ions
sur la structure cristalline de leurs composés.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 17 avril 1939.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris.

G. ROUSSY.

